

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARÍA GUADALUPE LOMELÍ RAMÍREZ

DESENVOLVIMENTO DE BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO  
REFORÇADOS POR FIBRA DE COCO VERDE

CURITIBA

2011

MARÍA GUADALUPE LOMELÍ RAMÍREZ

DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO  
REFORÇADOS POR FIBRA DE COCO VERDE

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal, Linha de Pesquisa de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientador: Dr. Setsuo Iwakiri  
Co-orientador: Kestur Satyanarayana  
Co-orientador: Dra. Graciela I. Bolzon de Muniz

CURITIBA

2011

Ficha catalográfica elaborada por Deize C. Kryczyk Gonçalves – CRB 1269/PR

Lomelí Ramírez, María Guadalupe

Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde / María Guadalupe Lomelí Ramírez - 2011.

148 fls. : il.

Orientador: Prof. Dr. Setsuo Iwakiri

Co-orientadores: Prof. Dr. Kestur Satyanarayana

Profª. Drª. Graciela I. Bolzon de Muniz

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 04/11/2011.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

1. Termoplásticos. 2. Compósitos poliméricos. 3. Materiais compostos. 4. Biocompósitos. 5. Teses. I. Iwakiri, Setsuo. II. Satyanarayana, Kestur. III. Muniz, Graciela I. Bolzon. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. V. Título.

CDD – 668.423

CDU – 634.0.865

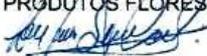


Universidade Federal do Paraná  
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

### PARECER

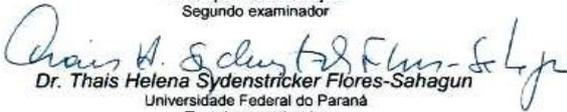
Defesa nº. 891

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Maria Guadalupe Lomeli Ramirez* em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO REFORÇADOS POR FIBRA DE COCO VERDE**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em **TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS**.

  
**Dr. Elisângela Corradini**  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Primeiro examinador



**Dr. Eliângela de Moraes Teixeira**  
Empresa Instrumentação  
Segundo examinador

  
**Dr. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun**  
Universidade Federal do Paraná  
Terceiro examinador

  
**Dr. Graciela Inês Bolzon de Muniz**  
Universidade Federal do Paraná  
Quarto examinador

  
**Dr. Setsuo Iwakiri**  
Universidade Federal do Paraná  
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 04 de novembro de 2011.

  
**Antonio Carlos Batista**  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal  
**Carlos Roberto Sanquetta**  
Vice-coordenador do curso

“Los grandes espíritus siempre han tenido que luchar contra la oposición  
feroz de mentes mediocres”

## DEDICATÓRIA

Aos meus filhos, Leslie Giovanna e Esteban

Ao meu esposo, Esteban

Aos meus pais

Por tudo seu amor

Dedico.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao programa de Estudante-Convenio de Pós-graduação (PEC-PG) pelo apoio para a realização do Doutorado em Engenharia Florestal, na Universidade Federal do Paraná.

Ao Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP-SEP) do México pela oportunidade de superação acadêmica e atualização profissional para a obtenção do grau de doutor que me permitirá um melhor desenvolvimento como professora e pesquisadora na Universidade de Guadalajara.

Aos pesquisadores Dr. Setsuo Iwakiri, Dra. Graciela I. Bolzon de Muniz, e Dr. Kestur Satyanarayana, pela orientação e apoio incondicional no meu trabalho, muito obrigada!!!

Às empresas fornecedoras da matéria prima para a minha pesquisa: J. A. Pasquini & Cía Ltda (Amido de mandioca), Corn Products Brazil (Amido de milho). À Cooperativa de Beneficiamento de Casca de Coco verde (COOBCOCO) pela doação das fibras de coco e a empresa Labsynth pela glicerina utilizada como plastificante.

À pesquisadora Dra. Thais Sydenstricker Flores-Sahagun pela amizade, apoio na pesquisa e uso do laboratório de processamento de polímeros.

Ao pessoal dos laboratórios: Anatomia e qualidade da madeira, Painéis de madeira, química da madeira, Lactec, Centro de microscopia eletrônica, Lab. de polímeros, óptica de raios X e instrumentação, espectroscopia na química, que pertencem à UFPR.

Aos meus amigos Dr. Gregório Guadalupe Carbajal Arizaga e Dr. Jaime Ivan Rodríguez Fernández pela amizade e ajuda sempre oportuna.

À Dra. Silvana Nisgoski e ao estudante Felipe Zatt pelo grande apoio em diversas etapas da realização de meu trabalho e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o cumprimento desta meta.

## RESUMO

O amido termoplástico é considerado um material promissor para a fabricação de produtos e embalagens com propriedades biodegradáveis. Este trabalho contemplou o desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico de mandioca e de milho reforçados por fibras de coco verde, utilizando glicerina como plastificante. Foram caracterizadas a fibra de coco verde e os amidos de mandioca e milho para conhecer suas propriedades. Os biocompósitos foram plastificados através de compressão à quente, processo inovador que permitiu elaborar um material termoplástico com distribuição homogênea das fibras de coco e boas propriedades mecânicas. Foram preparados materiais com 0% (matriz), 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% de fibra de coco. Os compósitos foram caracterizados por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, absorção de água e inchamento, acondicionamento em umidade relativa de 75%, ensaio de resistência à tração, espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios X, termogravimetria e análise termo-dinâmica mecânica. O tratamento térmico (*annealing*) realizado após a confecção das placas de amido termoplástico reforçado que permitiu desenvolver materiais com certa rigidez e maior resistência mecânica comparados aos compósitos sem tratamento que foram flexíveis e com menor resistência a tração. A adição de fibras na matriz de amido termoplástico provocou diminuição de absorção de água, menor valor de umidade de equilíbrio, aumento na cristalinidade relativa, melhora na resistência à tração e no módulo de elasticidade, diminuição na deformação, aumento no módulo de armazenamento. Não melhorou a estabilidade térmica dos biocompósitos pela incorporação de fibra. Não foram detectadas mudanças químicas por espectroscopia infravermelho. Os padrões cristalográficos predominantes nos biocompósitos foram  $E_H$  e  $V_H$ . Os compósitos de amido de mandioca absorveram mais umidade e apresentaram maior resistência mecânica em comparação aos compósitos de milho.

Palavras chave: Amido termoplástico, biocompósitos, amido de mandioca, amido de milho, glicerina, fibra de coco verde, resistência à tração, tratamento térmico.

## ABSTRACT

The thermoplastic starch is considered a promising material for the manufacture of products and packaging with biodegradable properties. This work included the development of thermoplastic biocomposite from cassava starch and corn starch reinforced with green coconut fibres, using glycerol as plasticiser. The green coconut fiber and you amides of cassava and maize were characterized to know their properties. Biocomposites were plasticized through thermal compression, innovative process that allowed producing a thermoplastic material with homogeneous distribution of coconut fibres and good mechanical properties. Biocomposites were prepared with 0% (matrix), 5%, 10%, 15%, 20%, 25% and 30% of coconut fiber. The biocomposites were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy, water absorption and swelling, conditioning at 75% relative humidity, tensile testing, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry and thermodynamic mechanical analysis. The thermal treatment (*annealing*) performed after the manufacture of the ethermoplastic starch reinforced plates allowed the materials to develop certain rigidity and higher mechanical strength compared to the untreated composites that were flexible and less tensile strength. The addition of fibers in the matrix of the thermoplastic starch resulted in decreased absorption of water, reduced value of the equilibrium moisture content, increased relative crystallinity, improvement in tensile strength and modulus of elasticity, decreased in deformation, increase in the module of storage. It did not improve the thermal stability of the biocompuestos by incorporation of the fibre. There were no detected chemical changes by infrared spectroscopy. The representative crystallographic patterns of the biocomposites were  $E_H$  and  $V_H$ . Composites for cassava starch absorbed more moisture and showed higher mechanical strength compared to composites of corn starch.

Keywords: Thermoplastic starch, biocomposites, cassava starch, corn starch, glycerin, green coconut fibre, tensile strength, thermal treatment.

## RESUMEN

El almidón termoplástico es considerado un material prometedor para la fabricación de productos y embalajes con propiedades biodegradables. Este trabajo contempló el desarrollo de biocompósitos de almidón termoplástico de almidón de mandioca y de maíz reforzados con fibras de coco verde, utilizando glicerina como plastificante. La fibra de coco verde e los almidos de mandioca y de maiz fueron caracterizados para conocer sus propiedades. Los biocompósitos fueron plastificados a través de compresión con temperatura, proceso innovador que permitió elaborar un material termoplástico con distribución homogénea de las fibras de coco y con buenas propiedades mecánicas. Se prepararon materiales con 0% (matriz), 5%, 10%, 15%, 20%, 25% y 30% de fibra de coco. Los biocompósitos fueron caracterizados mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, absorción de agua e hinchamiento, acondicionamiento en ambiente con humedad relativa de 75%, resistencia a tracción, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, termogravimetría y análisis térmico dinámico-mecánico. El tratamiento térmico (*annealing*) fue realizado después de la fabricación de las placas de almidón termoplástico reforzado con fibra, permitió desarrollar materiales con cierta rigidez y mayor resistencia mecánica comparados a los compósitos sin tratamiento que fueron flexibles y con menor resistencia a tracción. La adición de fibras de coco verde en la matriz de almidón termoplástico disminuyó la absorción de agua, menor valor de humedad de equilibrio, aumento en la cristalinidad relativa, mejora en la resistencia a tracción y en el módulo de elasticidad, disminución en la deformación, aumento en el módulo de almacenamiento. No se mejoró la estabilidad térmica de los biocompósitos por la incorporación de fibra. No fueron detectados cambios químicos por espectroscopia infrarroja. Los patrones cristalográficos representativos de los biocompósitos fueron  $E_H$  y  $V_H$ . Los compósitos de almidón de mandioca absorbieron más humedad y presentaron mayor resistencia mecánica en comparación con los compósitos de almidón de maíz.

Palabras clave: Almidón termoplástico, biocompósitos, almidón de mandioca, almidón de maíz, glicerina, fibra de coco verde, resistencia a tracción, tratamiento térmico.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	ESTRUTURA HELICOIDAL DA AMIOLOSE.....	7
FIGURA 2 –	ESTRUTURA RAMIFICADA DA AMILOPECTINA.....	7
FIGURA 3 –	O MODELO DE ESTRUTURA DE AMIDO.....	8
FIGURA 4 –	FORMAS POLIMÓRFICAS DOS TIPOS DE CRISTALINIDADE DO AMIDO GRANULAR (a)TIPO-A, (b) TIPO-B. (Os pontos vermelhos representam moléculas de água).....	10
FIGURA 5 –	DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS X DE DIFERENTES TIPOS DE CRISTALINIDADE PARA OS AMIDOS GRANULARES.....	11
FIGURA 6 –	REPRESENTAÇÃO DAS FASES DE TRANSIÇÃO DO AMIDO DURANTE O PROCESSAMENTO TÉRMICO E RETROGRADAÇÃO. 13	
FIGURA 7 –	APRESENTAÇÃO DOS DIFERENTES PRODUTOS AMILÁCEOS, DEPENDENDO DO TEOR DE ÁGUA E NÍVEL DE DESESTRUTURAÇÃO.....	15
FIGURA 8 –	REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRUSÃO.....	16
FIGURA 9 –	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CRISTALINIDADE TIPO $E_H$ E $V_H$ .....	21
FIGURA 10 –	CICLO DE VIDA DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E COMPOSTÁVEIS.....	24
FIGURA 11 –	REFORÇO DE FIBRAS EM MATRIZ POLIMÉRICA.....	25
FIGURA 12 –	DIFERENTES TIPOS DE COMPÓSITOS.....	25
FIGURA 13 –	CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS.....	28
FIGURA 14 –	CASCAS DE COCO VERDE NO LIXO, EM SALVADOR, BAHIA.....	30
FIGURA 15 –	REPRESENTAÇÃO DO EMPACOTAMENTO NOS POLÍMEROS SEMICRISTALINOS (A) E AMORFOS (B).....	33
FIGURA 16 –	CURVAS TÍPICAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO OBTIDAS EM ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	35
FIGURA 17 –	TIPOS DE ESTUDOS PARA CARACTERIZAR MATERIAIS POLIMÉRICOS POR ANÁLISE TÉRMICA.....	37

FIGURA 18 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, CORRESPONDE A FAIXA DE COMPRIMENTOS DE ONDA DE 1 microm A 1 mm.....	40
FIGURA 19 – GRÁFICO DA LONGITUDE DE ONDA DE GRUPOS DE INTERESSE PARA POLÍMEROS.....	40
FIGURA 20 – MOINHO E PENEIRA UTILIZADOS PARA OBTER FIBRAS DE COCO.....	43
FIGURA 21 – PROCESSO DE MEDIÇÃO DAS FIBRAS DE COCO.....	45
FIGURA 22 – ENSAIO DE TRAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO VERDE.....	45
FIGURA 23 – ETAPAS DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO MATERIAL DE PESQUISA DE AMIDO PLASTIFICADO: (a) GLICERINA, AMIDO, FIBRA DE COCO, (b) BATEDEIRA PARA HOMOGENIZAR FIBRA+AMIDO, (c) FORMAÇÃO DO COLCHÃO, (d) Prensado, (e) MATRIZ DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (0% FIBRA), (f) COMPÓSITO DE AMIDO COM FIBRAS DE COCO.....	49
FIGURA 24 – CORTE DE PLACAS COM FRESADORA (a) A LASER E CORPOS DE PROVA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO (b).....	50
FIGURA 25 – ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA A 2 E 24 HORAS.....	52
FIGURA 26 – CORPOS DE PROVA PARA O ENSAIO DE ABSORÇÃO DE UMIDADE A 75% ± 2%.....	52
FIGURA 27 – ENSAIO DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	53
FIGURA 28 – OBTENÇÃO DE ESPECTROS DE FTIR-ATR DA MATRIZ E OS BIOCOSMOS.....	54
FIGURA 29 – OBTENÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X.....	55
FIGURA 30 – CURVA TÍPICA DE ENSAIO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DE FIBRA DE COCO.....	61
FIGURA 31 – MACERADO DE FIBRAS INDIVIDUAIS.....	62
FIGURA 32 – VARIAÇÃO NO COMPRIMENTO DAS CÉLULAS INDIVIDUAIS QUE CONFORMAM A FIBRA DE COCO.....	63
FIGURA 33 – DETALHE DOS ELEMENTOS EM ESPIRAL DE CELULOSE PRESENTES NAS FIBRAS DE COCO.....	64
FIGURA 34 – SUPERFÍCIE DA FIBRA DE COCO MOSTRANDO AS DRUSAS.....	65

FIGURA 35 – MEV DE CORTE TRANSVERSAL DA FIBRA DE COCO MOSTRANDO A PAREDE CELULAR DAS FIBRAS ULTIMATE.....	66
FIGURA 36 – DETALHE DA LACUNA NA FIBRA DE COCO.....	67
FIGURA 37 – MEV DA FIBRA DE COCO EM CORTE LONGITUDINAL MOSTRANDO OS ELEMENTOS EM ESPIRAL DE CELULOSE.....	67
FIGURA 28 – TG E DTG DE FIBRA DE COCO VERDE.....	68
FIGURA 39 – ESPECTRO FTIR DA FIBRA DE COCO.....	70
FIGURA 40 – DIFRATOGRAMA DA FIBRA DE COCO VERDE.....	71
FIGURA 41 – MEV DOS GRÃOS DE AMIDO DE MANDIOCA.....	72
FIGURA 42 – MEV DOS GRÃOS DE AMIDO DE MILHO.....	72
FIGURA 43 – DIFRATOGRAMA DO AMIDO DE MILHO.....	74
FIGURA 44 – DIFRATOGRAMA DO AMIDO DE MANDIOCA.....	75
FIGURA 45 – TG/DTG AMIDO DE MANDIOCA.....	76
FIGURA 46 – TG/DTG AMIDO DE MILHO.....	77
FIGURA 37 – ESPECTRO FTIR DO AMIDO DE MANDIOCA E AMIDO DE MILHO.	79
FIGURA 48 – IMAGENS DE MICROSCÓPIO ESTEREOSCÓPICO DOS BIOCOMPÓSITOS COM FIBRA DE COCO: MANDIOCA: (a)5%, (c)15%, (e)30%. MILHO: (b)5%, (d)15%, (f)30%.....	80
FIGURA 49 – IMAGEM MOSTRANDO A TRANSPARÊNCIA DA MATRIZ DE AMIDO DE MILHO COM 5% DE FIBRA (FC= FIBRA DE COCO; ATP=AMIDO TERMOPLÁSTICO).....	82
FIGURA 50 – IMAGEM MOSTRANDO A TRANSPARÊNCIA DA MATRIZ DE AMIDO DE MANDIOCA COM 15% DE FIBRA DE COCO, (FC= FIBRA DE COCO; ATP=AMIDO TERMOPLÁSTICO).....	82
FIGURA 51 – ABSORÇÃO DE ÁGUA NOS BIOCOMPÓSITOS DE MANDIOCA E MILHO A 2 E 24 HORAS DE IMERSÃO EM ÁGUA.....	83
FIGURA 52 – VARIAÇÃO EM ESPESSURA DA MATRIZ E DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA E MILHO EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE FIBRA E TEMPO DE IMERSÃO EM ÁGUA.....	85

FIGURA 53 – INCHAMENTO LINEAR DE DOS BIOCOMPÓSITOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE FIBRA DE COCO COM IMERSÃO EM ÁGUA POR 24 HORAS.....	86
FIGURA 54 – DIFERENÇA NO INCHAMENTO LINEAR DA MATRIZ DE AMIDO DE MANDIOCA E MILHO.....	86
FIGURA 55 – PERFIL DE ABSORÇÃO DE UMIDADE DA MATRIZ E DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA A $75\% \pm 2$ DE UMIDADE RELATIVA.....	87
FIGURA 56 – PERFIL DE ABSORÇÃO DE UMIDADE DA MATRIZ E OS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO A $75\% \pm 2$ DE UMIDADE RELATIVA.....	88
FIGURA 57 – RESISTÊNCIA À TRACÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS DE MILHO E DE MANDIOCA, COM TRATAMENTO TÉRMICO E SEM TRATAMENTO	90
FIGURA 58 – MÓDULO DE ELASTICIDADE DOS BIOCOMPÓSITOS DE MILHO E DE MANDIOCA, COM TRATAMENTO TÉRMICO E SEM TRATAMENTO.....	93
FIGURA 59 – PORCENTAGEM DE ALONGAMENTO NA RUPTURA NO ENSAIO RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DA MATRIZ E DOS BIOCOMPÓSITOS DE MILHO E MANDIOCA, COM TRATAMENTO TÉRMICO E SEM TRATAMENTO.....	94
FIGURA 60 – CURVAS FORÇA-DESLOCAMENTO DOS BIOCOMPÓSITOS COM TRATAMENTO TÉRMICO E SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	95
FIGURA 61 – MICROGRAFIAS DE MEV DA MATRIZ E DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA: COM TRATAMENTO TÉRMICO: (a) MATRIZ, (c) 10%, (e) 20%, (g) 30%; SEM TRATAMENTO TÉRMICO: (b) MATRIZ, (d) 10%, (f) 20%, (h) 30%.....	96 e 97
FIGURA 62 – MICROGRAFIAS MEV DA MATRIZ E DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO: COM TRATAMENTO TÉRMICO: (a) MATRIZ, (c) 5%, (e) 15%, (g) 30%; SEM TRATAMENTO TÉRMICO: (b) MATRIZ, (d) 5%, (f) 15%, (h) 30%.....	98 e 99
FIGURA 63 – INTERFACE DOS BIOCOMPÓSITOS DE MANDIOCA E FIBRA DE COCO (a) 10%, (b) 30%, COM TRATAMENTO TÉRMICO.....	100
FIGURA 64 – INTERFACE DOS BIOCOMPÓSITOS DE MANDIOCA E FIBRA DE COCO (a) 10% (b) 30%,SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	100
FIGURA 65 – DETALHE DA FIBRA DE COCO NA MATRIZ DE MILHO (a) COM TRATAMENTO 5% FIBRA E (b) SEM TRATAMENTO 5% FIBRA.....	101

FIGURA 66 – MARCAS DA SUPERFÍCIE DA FIBRA DE COCO NA MATRIZ DE AMIDO DE MILHO COM TRATAMENTO TÉRMICO.....	101
FIGURA 67 – VAZIO CAUSADO PELO DESPRENDIMENTO DA FIBRA NO COMPÓSITO DE AMIDO DE MILHO SEM TRATAMENTO AUMENTO X110 100 $\mu\text{m}$ .....	102
FIGURA 68 – ESPECTROS FTIR-ATR DA MATRIZ E OS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA.....	103
FIGURA 69 – ESPECTROS FTIR-ATR DA MATRIZ E DOS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO.....	105
FIGURA 70 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MATRIZ E OS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO COM FIBRAS DE COCO	106
FIGURA 71 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MATRIZ E OS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA COM FIBRAS DE COCO.....	109
FIGURA 72 – CURVAS TG OBTIDAS PARA OS BIOCAMPÓSITOS E PARA A MATRIZ DE AMIDO DE MILHO.....	111
FIGURA 73 – CURVAS DTG DA MATRIZ E COMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO	112
FIGURA 74 – CURVAS TG DOS BIOCAMPÓSITOS E A MATRIZ DE AMIDO DE MANDIOCA.....	113
FIGURA 75 – CURVAS DTG DA MATRIZ E BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA.....	114
FIGURA 76 – FATOR DE AMORTECIMENTO ( $\text{TAN } \delta$ ) DOS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA.....	116
FIGURA 77 – MÓDULO DE ARMAZENAMENTO ( $E'$ ) DOS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA.....	118
FIGURA 78 – FATOR DE AMORTECIMENTO ( $\text{TAN } \delta$ ) DOS BIOCAMPÓSITOS E A MATRIZ DE AMIDO DE MILHO.....	119
FIGURA 79 – MÓDULO DE ARMAZENAMENTO ( $E'$ ) DOS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO.....	121

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES DAS MOLÉCULAS QUE COMPÕEM O AMIDO GRANULAR.....	6
TABELA 2 – COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FIBRA DE VIDRO E ALGUMAS FIBRAS NATURAIS.....	28
TABELA 3 – COMPOSIÇÕES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM AS DIFERENTES PROPORÇÕES DE FIBRA DE COCO.....	50
TABELA 4 – TRATAMENTO DOS CORPOS DE PROVA NO ENSAIO DE TRACÃO.....	54
TABELA 5 – COMPARAÇÃO COMPOSIÇÃO QUÍMICA BÁSICA DA FIBRA DE COCO VERDE.....	57
TABELA 6 – RESULTADOS DIÂMETRO MÉDIO DAS FIBRAS DE COCO VERDE	59
TABELA 7 – RESULTADOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRACÃO DAS FIBRAS DE COCO VERDE.....	60
TABELA 8 – DIMENSÕES DAS FIBRAS INDIVIDUAIS.....	63
TABELA 9 – PERDAS DE MASSA DA FIBRA DE COCO.....	69
TABELA 10 – IDENTIFICAÇÃO DOS GRUPOS VIBRACIONAIS RELATIVOS ÀS BANDAS DETECTADAS NO ESPECTRO NA REGIAO DO INFRAVERMELHO DA FIBRA DE COCO VERDE.....	70
TABELA 11 – PERDAS DE MASSA E INTERVALOS DE TEMPERATURA DE DESHIDRATAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO DOS AMIDOS DE MANDIOCA E MILHO.....	78
TABELA 12 – CRISTALINIDADE RELATIVA DOS BIOCOMPÓSITOS DE MANDIOCA E MILHO.....	110
TABELA 13 – RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA MATRIZ E OS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO.....	112
TABELA 14 – RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA MATRIZ E OS COMPÓSITOS DE MANDIOACA.....	115
TABELA 15 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE DMA DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA.....	119
TABELA 16 – RESULTADOS DA ANÁLISE DMA DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO.....	122

## LISTA DE ABREVIações

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATP – Amido termoplástico

ATR - Refletância total atenuada

DMA - Análise termo-dinâmico-mecânica

DS – Amido desestruturado

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

DTG - Termogravimetria derivada

E' - Módulo de armazenamento ou elástico

EN – Normas Europeias

FTIR - Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MIR - Espectroscopia infravermelho no meio.

MOE – Módulo de elasticidade

MPa – MegaPascal

NBR - Associação Brasileira de Normas Técnicas

PLS - amido plastificado

RT – Resistência a tração

Tan  $\delta$  – Módulo de amortecimento

TGA - Termogravimetria

Tg - Temperatura de transição vítrea

Tgel - Temperatura de gelatinização

Tm - Temperatura de fusão cristalina

TPS - amido termoplástico

T<sub>onset</sub> - Temperatura de início de degradação térmica

DRX - Difractometria de raios X

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 OBJETIVOS.....	4
1.1.1 Objetivo Geral.....	4
1.1.2 Objetivos Específicos.....	4
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	5
2.1 AMIDO.....	5
2.1.1 Amilose e Amilopectina .....	5
2.1.2 Padrões de cristalinidade do amido.....	9
2.2 PROPRIEDADES DO AMIDO.....	12
2.2.1 Gelatinização.....	12
2.2.2 Retrogradação.....	12
2.3 AMIDO TERMOPLÁSTICO.....	14
2.3.1 Plastificantes.....	16
2.3.2 Cristalinidade do amido termoplástico.....	19
2.3 AMIDO DE MANDIOCA.....	22
2.4 AMIDO DE MILHO.....	22
2.5 BIOCAMPÓSITOS.....	23
2.5.1 Vantagens e desvantagens das fibras vegetais na elaboração de compósitos .....	27
2.5.2 Classificação das biofibras.....	28
2.5.3 Usos dos biocompósitos.....	29
2.6 <i>Cocos nucifera</i> L.....	29
2.7 PROPRIEDADES QUE AFETAM O DESEMPENHO DOS POLÍMEROS.....	31
2.7.1 Cristalinidade.....	31
2.8 PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	34
2.9 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	34
2.9.1 Ensaio de tração.....	35
2.10 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS .....	36
2.10.1 Análise térmica.....	36
2.10.1.1 Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG).....	37
2.10.1.2 Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA/DMA).....	54
2.10.2 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	39
2.10.3 Difractometria de raios X (DRX).....	41
2.10.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	43
3.1 MATÉRIA-PRIMA.....	43
3.2 MÉTODOS.....	43
<b>3.2.1 Caracterização das fibras de coco verde</b> .....	43
3.2.1.1 Composição química básica.....	44

3.2.1.2 Densidade aparente das fibras de coco.....	44
3.2.1.3 Diâmetro médio das fibras de coco.....	44
3.2.1.4 Ensaio de tração das fibras de coco.....	45
3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de coco.....	46
3.2.1.6 Microscopia óptica (MO) das fibras de coco.....	46
3.2.1.7 Análise termogravimétrico (TG-DTG) fibras de coco.....	46
3.2.1.8 Caracterização por Infravermelho (FTIR) da fibra de coco.....	47
3.2.1.9 Difração de raios X da fibra de coco.....	47
<b>3.2.2 Caracterização dos amidos de milho e mandioca.....</b>	<b>47</b>
3.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura dos amidos.....	47
3.2.2.2 Cristalinidade dos amidos (Raios X).....	48
3.2.2.3 Termogravimetria (TG) dos amidos.....	48
3.2.2.4 Espectroscopia na absorção do infravermelho (FTIR) dos amidos.....	48
3.2.3 Elaboração dos biocompósitos.....	48
<b>3.2.4 Caracterização dos biocompósitos.....</b>	<b>51</b>
3.2.4.1 Microscopia óptica dos biocompósitos.....	51
3.2.4.2 Absorção de água/inchamento.....	51
3.2.4.3 Acondicionamento em umidade relativa de 75%.....	52
3.2.4.4 Ensaio de resistência à tração.....	53
3.2.4.5 FTIR-ATR dos biocompósitos.....	54
3.2.4.6 Difração de raios X (DRX) .....	55
3.2.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
3.2.4.8 Termogravimetria (TGA) dos biocompósitos.....	56
3.2.4.9 Análise termo-dinâmico mecânico (DMTA).....	56
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1 Caracterização das fibras de coco verde.....</b>	<b>57</b>
4.1.1 Composição química básica.....	57
4.1.2 Densidade aparente das fibras de coco.....	59
4.1.3 Diâmetro médio das fibras de coco.....	59
4.1.4 Ensaio de tração das fibras de coco.....	60
4.1.5 Microscopia óptica (MO) das fibras de coco .....	62
4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de coco .....	65
4.1.7 Análise termogravimétrico (TG-DTG) fibras de coco .....	68
4.1.8 Caracterização por Infravermelho (FTIR) da fibra de coco.....	69
4.1.9 Difração de raios X da fibra coco.....	70
<b>4.2 Caracterização dos amidos de milho e mandioca.....</b>	<b>72</b>
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura dos amidos.....	72
4.2.2 Cristalinidade dos amidos (Raios X).....	74
4.2.3 Termogravimetria (TG) dos amidos.....	76
4.2.4 Espectroscopia na absorção no infravermelho (FTIR) dos amidos.....	78
<b>4.3 Caracterização dos biocompósitos.....</b>	<b>80</b>
4.3.1 Microscopia óptica dos biocompósitos.....	80
4.3.2 Absorção de água/inchamento.....	83
4.3.3 Acondicionamento em umidade relativa de 75%.....	87

4.3.4 Ensaio de resistência à tração.....	89
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	96
4.3.6 FTIR-ATR dos biocompósitos.....	103
4.3.7 Difração de raios X (DRX) .....	106
4.3.8 Termogravimetria (TG).....	110
4.3.9 Análise termo-dinâmica mecânica (DMA).....	116
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>123</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>125</b>
<b>APÊNDICE</b> .....	<b>145</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos sintéticos têm sido amplamente utilizados em todos os campos da atividade humana. Os plásticos derivados de petróleo representam cerca de um quinto do volume do lixo urbano (Da RÓZ *et al.*, 2001). Nas últimas décadas, o grande volume de plásticos e o problema de seu descarte, aliado ao longo tempo para sua decomposição tem gerado vários problemas ambientais. (LU *et al.*, 2009; VAŠKOVÁ *et al.*, (2008).

Hoje mais do que nunca, tem havido um reconhecimento da sociedade sobre a necessidade de reduzir a quantidade de materiais plásticos descartados no meio ambiente (KUCIEL e LIBER-KNEC, 2009). Na área da engenharia e da biologia vem aumentando o número de pesquisas e trabalhos realizados para o desenvolvimento de embalagens de fácil degradação e que não sejam prejudiciais ao meio ambiente (Da RÓZ *et al.*, 2001).

Desde 1970, tem havido um interesse em polímeros biodegradáveis obtidos a partir de polímeros naturais e renováveis. Entre os polímeros naturais, atualmente, o amido é considerado promissor para o desenvolvimento de materiais sustentáveis, por apresentar uma atraente combinação de preço, abundância e comportamento termoplástico, além da sua completa biodegradabilidade, reciclabilidade e renovabilidade (MALI *et al.*, 2008). Depois da celulose, o amido é o polímero mais abundante, é sintetizado durante a fotossíntese e armazenado nos amiloplastos das células vegetais. Os grânulos de amido são compostos por dois polímeros: amilose e amilopectina.

O amido nativo é um polímero multi-hidroxila com abundantes pontes de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. Sob a ação da alta temperatura, cisalhamento mecânico e a presença de agentes plastificantes (glicerina, água e outros polióis), o amido pode ser transformado em amido termoplástico (MO *et al.*, 2010). O amido termoplástico (ATP) ou Thermoplastic Starch (TPS siglas em inglês) é obtido a partir do amido nativo por desestruturação da sua forma semicristalina para formar um material homogêneo e essencialmente amorfo (GÁSPAR *et al.*, 2005). As interações das pontes de hidrogênio entre as macromoléculas de amido são um

forte obstáculo para o movimento de moléculas do amido nativo, o que dificulta sua capacidade de processamento.

O amido nativo pode ser convertido em um termoplástico por processamento industrial através de diversas técnicas tais como a injeção, a extrusão ou com o uso de uma câmara interna conectada a um reômetro de torque (CORRADINI *et al.*, 2007). Pressão, temperatura e cisalhamento são necessários para produzir a desestruturação das cadeias do amido e depois ocorre um rearranjo intermolecular, dando origem a um material termoplástico (CORRADINI *et al.*, 2007; PRADELLA, 2006). Infelizmente, este tipo de material apresenta elevada absorção de umidade e apresenta propriedades mecânicas inferiores em comparação com os materiais plásticos sintéticos (AVÉROUS e Le DIGABEL, 2006).

As propriedades do amido termoplástico não são satisfatórias para algumas aplicações específicas onde se requer boa estabilidade dimensional, porque são afetados pelas condições do meio ambiente. Uma forma de melhorar as propriedades mecânicas do amido termoplástico é reforçá-los através de adição de fibras naturais, formando um novo material composto, o biocompósito.

Os biocompósitos ou compósitos “verdes” são uma classe especial de materiais compostos. Eles são constituídos de polímeros biodegradáveis que atuam como matrizes e de reforços, geralmente fibras naturais, por exemplo, fibras de madeira (madeiras duras e brandas) ou fibras lignocelulósicas (kenaf, juta, sisal, coco, banana, bagaço de cana, curauá etc). Como todos os componentes são de origem biológica ou natural, considera-se o compósito totalmente biodegradável. (AVÉROUS e BOQUILLON, 2004; FOWLER *et al.*, 2006; SATYANARAYANA, 2007). O uso das fibras naturais para reforçar compósitos parece ser uma boa alternativa para substituir o uso de fibras sintéticas (vidro, carbono, kevlar) em algumas aplicações técnicas, pois oferece vantagens tais como um caráter renovável, biodegradável, fácil disponibilidade e preço relativamente baixo (KUCIEL e LIBER-KNEC, 2009). No entanto, as fibras lignocelulósicas não possuem o mesmo potencial de reforço que as fibras sintéticas, especialmente as fibras de carbono, vidro ou kevlar.

Pesquisas relacionadas com o desenvolvimento de compósitos à base de amido com diversos tipos de fibras naturais como reforço são apresentadas por:

CURVELO *et al.*, 2001; CARVALHO *et al.*, 2002; AVÉROUS e BOQUILLON, 2004; MA *et al.*, 2005; TORRES *et al.*, 2007; LÓPEZ *et al.*, 2008; ROSAS, 2008; KUMAR and SINGH, 2008; AVÉROUS e HALLEY, 2009; LUNA *et al.*, 2009; GUIMARÃES *et al.*, 2010; MO *et al.*, 2010. Um dos principais enfoques de pesquisas é melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos à base de amido termoplástico através do uso de fibras lignocelulósicas (YU *et al.*, 2006).

O tempo do ciclo de vida real de um biocompósito ainda não foi estabelecido com exatidão. Normalmente os biocompósitos têm sido usados em produtos de consumo com ciclos de vida curtos ou em linhas de produtos destinados para ser usado uma vez (descartáveis) ou em um curto período de tempo de uso antes do seu descarte. De acordo a JOHN e THOMAS (2008) estes materiais podem ser usados para aplicações de interiores com uma vida útil de vários anos.

A adequação para os materiais que estejam dentro de uma perspectiva de desenvolvimento sustentável ou desenho ecológico é uma filosofia que se aplica cada vez mais na área de novos materiais. As preocupações ecológicas têm dado lugar a um renovado interesse na utilização de fontes renováveis, sustentáveis e de materiais que podem ser compostados. Portanto, o descarte destes materiais ao final de seu ciclo de vida, de forma que possam ser colocados em aterros sanitários ou compostados com segurança e sem dano ao ambiente, são questões consideradas de grande importância (AVÉROUS e DIGABEL, 2006; JOHN e THOMAS, 2008).

Nos últimos anos o Brasil tem estado na vanguarda com o aproveitamento de resíduos agro-industriais. Um material abundante é a fibra resultante do descarte do fruto de coco verde após o consumo da água de coco e é uma opção muito importante no Nordeste do Brasil. Os resíduos do coco verde, atualmente considerados lixo, desperdício e ameaça ambiental, possam ser considerados como matérias-primas de processos produtivos para a elaboração de novos produtos e também seja uma opção de geração de renda e de postos de trabalho ao longo de uma cadeia agroindustrial.

Reconhecendo os fatos anteriores, é importante estudar e avaliar as propriedades de materiais biodegradáveis como os compósitos de amido termoplástico, aproveitando os resíduos fibrosos como a fibra de coco verde,

visando dar um uso apropriado de acordo com as suas características e propriedades. Esta pesquisa propõe também um método diferente aos geralmente utilizados para processar o amido termoplástico: a plastificação direta, o que pode reduzir etapas de processamento, além de permitir uma boa distribuição das fibras na matriz termoplástica, uma vez que se trabalha diretamente com materiais em forma de pó.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar biocompósitos de amido termoplástico elaborados através do método de compressão à quente utilizando fibras de coco verde como reforço e glicerina como plastificante.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização da fibra de coco verde e dos amidos de mandioca e de milho para conhecer suas propriedades.
- Preparação de biocompósitos de amido de mandioca e milho utilizando glicerina como plastificante e fibras de coco verde como reforço.
- Caracterização dos biocompósitos através de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, análises termogravimétricas, propriedades mecânicas (tração), espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios X, absorção de água, análise termo-dinâmica mecânica e acondicionamento em ambiente com umidade relativa de 75%.
- Avaliação do efeito do tratamento térmico (annealing=recozimento) na resistência à tração dos compósitos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 AMIDO

Três quartos (75%) de todo o material orgânico na terra está presente na forma de polissacárideos (STEVENS, 2002). Como a celulose, o amido é amplamente encontrado no reino vegetal, mas tem propriedades físicas e químicas muito diferentes e, em vez de possuir função estrutural, tem função de reserva de energia e é armazenado em raízes, tubérculos, frutos e sementes na forma de grânulos insolúveis, que tem uma estrutura suficientemente ordenada que permite a difração de raios X (COLLINS e FERRIER, 1995; VAN SOEST e VLIEGENHART (1997).

O amido é o principal carboidrato presente na dieta dos animais, nos seres humanos proporciona de 70 a 80% das calorias consumidas (LACERDA, 2006). Além do seu uso na produção de alimentos, o amido e seus derivados têm importância econômica em indústrias tais como a de papel, têxtil, farmacêutica etc. (CEREDA *et al.*, 2002). A maior parte do amido produzido no mundo é derivada de milho, mas também são produzidas grandes quantidades de outras fontes tais como mandioca, batata, trigo e arroz (SUGIH, 2008).

A natureza fornece uma ampla variação das dimensões dos grânulos de amido e distribuições de tamanho desses grãos. Variações na granulometria (1-100 mm de diâmetro), forma (redondos, lenticular, poligonal), tamanho de distribuição (uni ou bi-modal) de associação, como individual (simples) ou agrupamentos de grânulos (composto) e composição ( $\alpha$ -glucanos, lipídios, umidade, conteúdo de proteínas e minerais) refletem à origem botânica do amido (TESTER *et al*, 2004).

#### 2.1.1 Amilose e Amilopectina

Grânulos de amido são compostos por duas unidades do tipo (1,4)- $\alpha$ -D-glicose na forma piranosídica, a amilose e amilopectina, que representam cerca de 98-99% do peso seco do polímero. Proteínas e lipídeos (<0,6%) podem ser encontrados na superfície granular e também estão presentes pequenas

quantidades de elementos (<0,4%) tais como cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio (CORRADINI *et al.*, 2007; VAN SOEST e VLIEGENHART, 1997).

As propriedades moleculares do amido dependem fortemente da composição do amido e da sua origem biológica. Pode haver diferenças, tais como peso molecular, grau de polimerização, cristalinidade, poder complexante, tendência à retrogradação, e em propriedades como temperatura de gelatinização, solubilidade, viscosidade, degradação etc. (MEUSER *et al.*, 1993).

Na Tabela 1 são apresentadas as principais propriedades da amilose e da amilopectina.

TABELA 1 – PROPRIEDADES DAS MOLÉCULAS QUE COMPÕEM O AMIDO GRANULAR

<b>Propriedade</b>	<b>Amilose</b>	<b>Amilopectina</b>
Tipo de união	99% de ligações $\alpha$ -(1→4)e 1 % de ligações $\alpha$ -(1→6)	95% de ligações $\alpha$ -(1→4)e 5% de ligações $\alpha$ -(1→6)
Forma	Linear	Ramificada
Peso molecular	$1,6-7 \times 10^5$	$4-5 \times 10^8$
Grão de polimerização	$\leq 7,000$	$\geq 7,000$
Morfologia	Amorfa	Cristalina
Retrogradação	Alta	Baixa

ADAPTADO: MEUSER *et al.*, 1993

A amilose e os pontos de ramificação da amilopectina formam as regiões amorfas nos grânulos do amido (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997).

A amilose é essencialmente linear ou ligeiramente ramificada, e em solução, adota uma estrutura helicoidal devido à conformação das unidades de glicose contínuas pelos enlaces  $\alpha$ . (COLLINS e FERRIER, 1995). Nessa hélice (Figura 1), devido ao fato que as hidroxilas estão voltadas para o exterior que, são responsáveis pelo caráter hidrofílico do amido. No entanto, os átomos de hidrogênio que ficam para o interior da hélice, dão um caráter hidrofóbico (LACERDA, 2006; WOEHL, 2009).

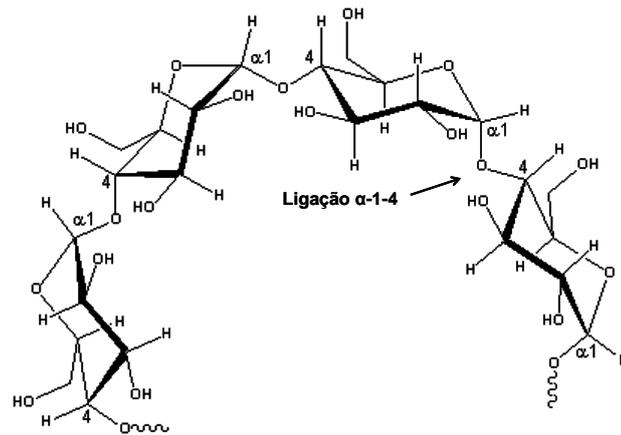


FIGURA 1 – ESTRUTURA HELICOIDAL DA AMIOLOSE  
 FONTE: PÉREZ *et al.*, 2006

A estrutura aceita para a amilopectina (Figura 2) é de curtas cadeias altamente ramificadas: seus segmentos estão arranjados como duplas hélices de forma paralela e estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila. A amilopectina é o componente cristalino principal no amido granular (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; CORRADINI *et al.*, 2007). A amilopectina é estrutural e funcionalmente, a mais importante das duas frações, pois sozinha é suficiente para formar o grânulo, como ocorre em mutantes que são desprovidos de amilose.

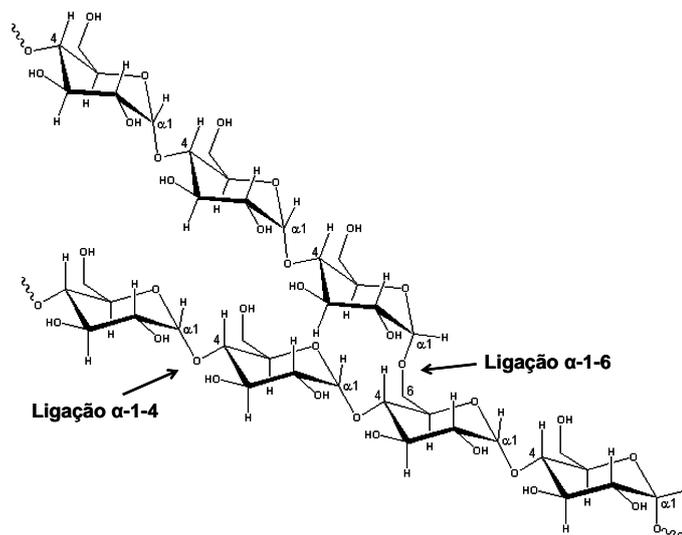


FIGURA 2 – ESTRUTURA RAMIFICADA DA AMILOPECTINA  
 FONTE: PÉREZ *et al.*, 2006

O amido tem um alto nível de organização supramolecular dentro dos grânulos, com as moléculas da amilopectina organizadas em um modelo radial (Figura 1), sendo responsável pela birrefringência que pode ser observada pela cruz de malta obtida sob luz polarizada. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila (SOUZA e ANDRADE,2000). De acordo com Oliveira, (2007) as plantas sintetizam o amido em forma compacta semicristalina para minimizar o espaço e maximizar a concentração de energia estocada.

Através da microscopia eletrônica de varredura nos grãos de amido foram observados anéis concêntricos, que alternam zonas semicristalinas e zonas amorfas (YURYEV *et al.*, 2007). A camada densa consiste de lamelas cristalinas (5 a 6 nm) e amorfas (2 a 5 nm) alternadas formando anéis de crescimento, que são rodeados por camadas amorfas (Figura 3). As zonas amorfas são menos compactas e possuem ligações mais fracas, sendo mais susceptíveis ao ataque ácido ou enzimático (CEREDA *et al.*, 2002).

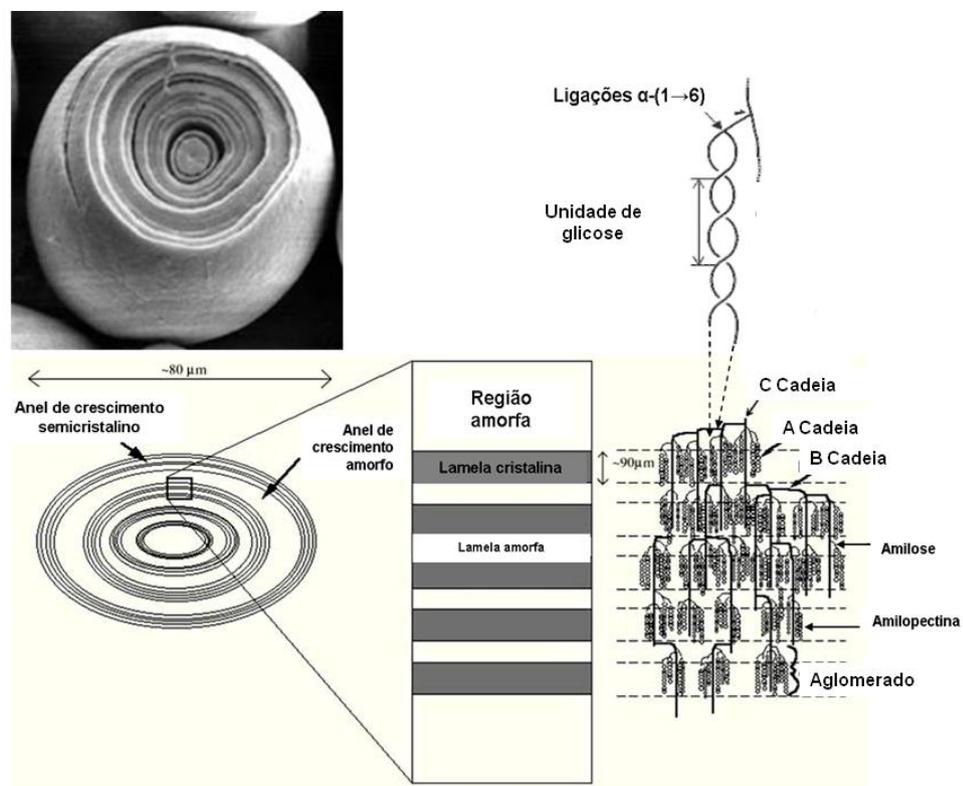


FIGURA 3 – O MODELO DE ESTRUTURA DE AMIDO  
 FONTE: SAJILATA *et al.*, 2006

### 2.1.2 Padrões de cristalinidade do amido

O amido nativo é parcialmente cristalino (semicristalino), com uma cristalinidade de 15-45% (MA *et al.*, 2005), que corresponde a duas poliformas (A ou B) ou a uma forma intermediária (C). A sua classificação é baseada nas variações no conteúdo de água e na configuração de empacotamento de duplas hélices (SAJILATA *et al.*, 2006; DENARDIN e DA SILVA, 2009).

O metabolismo e a arquitetura do polímero de amido são altamente dependentes da presença de água (DAMAGER *et al.*, 2010). Na Figura 4 estão representadas as formas polimórficas: tipo-A, por cada unidade celular existe poucas moléculas de água entre as hélices, esta estrutura é mais compacta. Tipo-B, tem uma estrutura mais aberta e permite 32 moléculas no interior das hélices, o que representa uma hidratação de 27%.

Os diferentes padrões polimorfos cristalinos específicos de cada fonte botânica têm sido estudados por diferentes métodos, o mais comum é a cristalografia de raios X (DRX) (DAMAGER *et al.*, 2010). Os padrões de cristalinidade são definidos com base nos espaços interplanares e na intensidade relativa das linhas de difração de raios X. (CEREDA *et al.*, 2002).

A cristalinidade tipo-A ocorre na maioria dos cereais (milho, arroz, trigo, aveia) e é descrita como uma unidade celular monocíclica altamente condensada e cristalina, onde 12 resíduos de glicose de duas cadeias no sentido anti-horário abrigam quatro moléculas de água entre as hélices. A estrutura de padrão tipo-B (tubérculos, arroz com alto teor de amilose e amido retrogradado) é mais claramente definida, sendo composta por uma unidade básica de cadeias que são empacotadas em um arranjo hexagonal, onde a unidade celular tem duas duplas hélices no sentido anti-horário, alinhadas e arranjadas em paralelo. Certas raízes e sementes (ervilha lisa e fava) apresentam uma estrutura intermediária entre os modelos A e B, a qual é denominada de padrão C polimórfico e é subclassificada em Ca, Cb e Cc, de acordo com a semelhança com os padrões A e B ou entre os dois tipos, respectivamente (SAJILATA *et al.*, 2006; DENARDIN e DA SILVA, 2009; VAN SOEST *et al.*, 1996; TESTER *et al.*, 2004) Por exemplo, a fécula da mandioca se classifica em geral no tipo-C, constituída por 90% de cristalinidade do tipo A e 10% do tipo B (SCHLEMMER, 2007). De acordo com SRICHUWONG *et al.* (2005) citado

por OLIVEIRA (2007) o grau de cristalinidade para amidos tipo-**A** é de 31 a 37%, para tipo-**B** de 27,2 a 29,8% e para o tipo-**C** é de 27,8%.

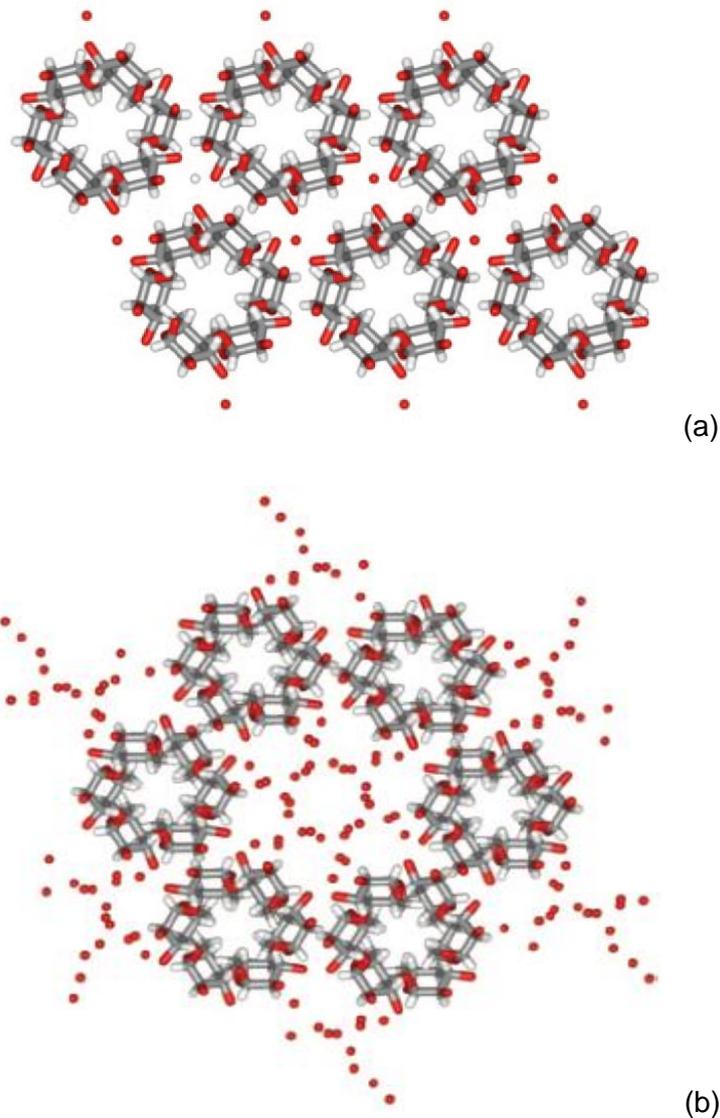


FIGURA 4 – FORMAS POLIMÓRFICAS DOS TIPOS DE CRISTALINIDADE DO AMIDO GRANULAR (a) TIPO-A, (b) TIPO-B. (Os pontos vermelhos representam moléculas de água)  
FONTE: DAMAGER *et al.*, 2010.

A estrutura cristalina do amido é caracterizada de acordo com o perfil de difratograma de raios X. Os três tipos de padrões apresentam ângulos de difração específicos (Figura 5) e se manifestam devido ao empacotamento em dupla hélice das cadeias ramificadas da amilopectina (TEXEIRA *et al.*, 2005).

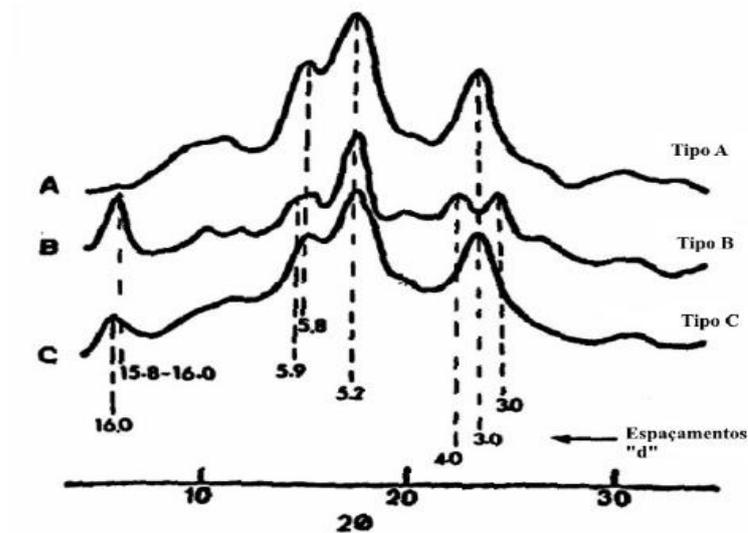


FIGURA 5 – DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS X DE DIFERENTES TIPOS DE CRISTALINIDADE PARA OS AMIDOS GRANULARES  
 FONTE: Jayakody (2001)

A amilose não contribui para a cristalinidade total do amido, mas a mesma após o processo de gelatinização pode formar complexos com agentes como iodo, lipídeos e alcoóis que induzem à formação de hélices simples conhecidas como tipo-V. Em comparação com a dupla hélice, os arranjos tipo A e B e os cristais tipo-V surgem das hélices simples de amilose e apresentam uma cavidade mais longa na qual se acredita estar contido o agente complexante (VAN SOEST *et al.*, 1996; TEXEIRA, 2007; LOPEZ *et al.*, 2008).

O grau de cristalinidade, que pode ser definido como a porcentagem das regiões cristalinas em relação ao material total, é um parâmetro valioso a considerar porque tem influência nas propriedades físicas, mecânicas, e tecnológicas dos materiais. De acordo com JAYACODY (2001), citado por OLIVEIRA (2007), a presença de moléculas de água é fundamental para a manutenção da cristalinidade do grânulo, que pode ser destruída por ação mecânica como moagem, alta pressão ou por temperatura elevada, resultando na perda de características de birrefringência e dos padrões de raios X.

## 2.2 PROPRIEDADES DO AMIDO

### 2.2.1 Gelatinização

O amido é insolúvel em água fria apesar de sofrer certo grau de inchamento 10 a 20% (DENARDIN e DA SILVA, 2009). A insolubilidade do grânulo de amido é devida às fortes ligações de hidrogênio que mantêm unidas as cadeias de amido (TEXEIRA, 2007). Entretanto, com o aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (>60%), os grânulos incham até causar uma transição irreversível com o rompimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina. Com o rompimento da estrutura cristalina e perda da integridade granular, a água se liga a grupos hidroxila das moléculas, e provoca perda de birrefringência, lixiviação de amilose, aumento na viscosidade, fusão dos cristais, dissociação das duplas hélices e solubilização do amido. Estas mudanças fazem parte de um processo chamado gelatinização (Figura 6) que tem início no hílum e se expande rapidamente para a periferia, ocorrendo inicialmente nas regiões amorfas devido à fragilidade das ligações de hidrogênio nessas áreas, ao contrário do que ocorre nas regiões cristalinas. À medida que os grânulos continuam se expandindo, ocorre a lixiviação da amilose da fase intergranular para a fase aquosa. O conjunto de mudanças que envolvem a ruptura da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e a solubilização das moléculas de amido são definidas como o fim da gelatinização (DENARDIN e DA SILVA, 2009; CEREDA *et al.*, 2002).

A temperatura onde acontece este processo é chamada de temperatura de gelatinização ( $T_{gel}$ ) que esta dentro da faixa de 60 a 75 °C dependendo da origem botânica do amido.

### 2.2.2 Retrogradação

O amido gelatinizado pode sofrer um fenômeno denominado de retrogradação. Ese processo ocorre quando as moléculas de amido começam a se re-associar favorecendo uma estrutura mais ordenada. O nome retrogradação é dado porque o amido volta à sua condição de insolubilidade em água fria (CEREDA

*et al.*, 2002). Quando é resfriado, a energia cinética diminui, e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias, começam a reassociar-se num estado mais ordenado. Essa re-associação culmina com a formação de simples e duplas hélices, resultando no entrecruzamento ou na formação de zonas de junção entre as moléculas, formando áreas cristalinas. A amilose que foi exudada dos grânulos inchados forma uma rede por meio da associação com cadeias que rodeiam os grânulos gelatinizados (DENARDIN e DA SILVA, 2009) (Figura 6).

No processo de retrogradação se verifica a recristalização principalmente das moléculas de amilose e a formação de um gel viscoso e de um precipitado devido à cristalização de moléculas grandes e pesadas; isso acontece acima da temperatura de transição vítrea do amido (OLIVEIRA, 2007; TEXEIRA, 2007).

As características de retrogradação da amilose e da amilopectina são cineticamente diferentes. A amilose retrograda mais rapidamente, tendo forte tendência a reassociar-se por meio da formação de pontes de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, formando estruturas cristalinas de duplas hélices quando a solução esfria (DENARDIN e DA SILVA, 2009).

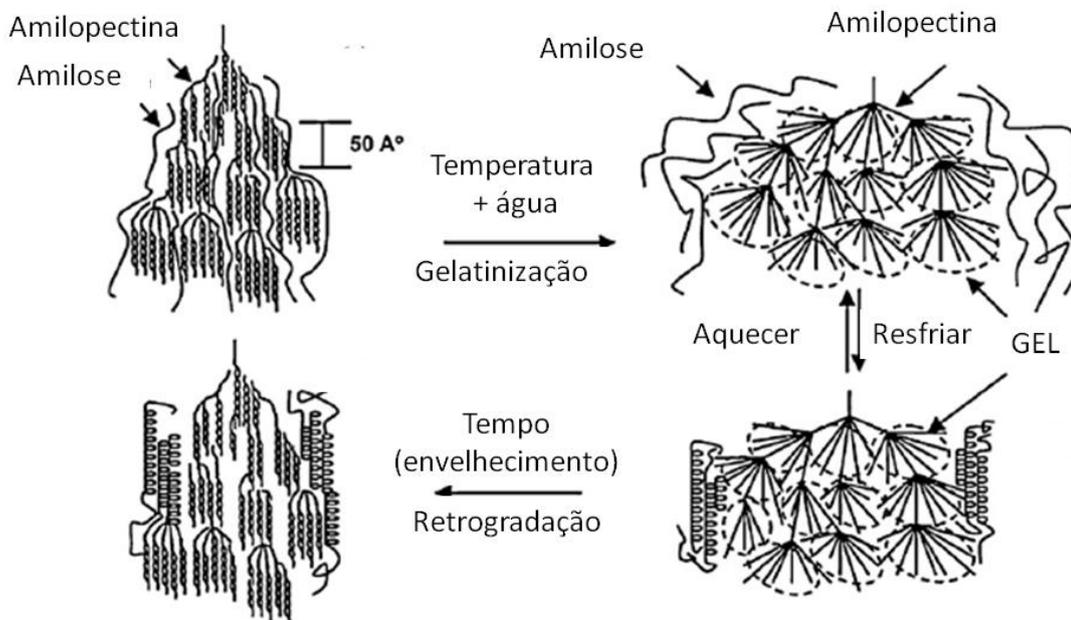


FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DAS FASES DE TRANSIÇÃO DO AMIDO DURANTE O PROCESSAMENTO TÉRMICO E RETROGRADAÇÃO  
Fonte: LIU *et al.*, 2009

### 2.3 AMIDO TERMOPLÁSTICO

Desde 1970, existe interesse em plásticos biodegradáveis elaborados a partir de polímeros naturais e renováveis. A possibilidade de transformar o amido nativo em um material com propriedades termoplásticas tem futuro promissor, porque o amido é um recurso abundante, barato, renovável, e se pode obter de diversas espécies botânicas (Da RÓZ *et al.*, 2001; MALI *et al.*, 2008; PRACHAYAWARAKORN *et al.*, 2010).

O amido granular não possui comportamento termoplástico como alguns polímeros sintéticos devido às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os grupos de hidroxila das moléculas do amido (LIU *et al.*, 2009). No entanto, o amido pode ser processado por técnicas usuais de processamento de polímeros sintéticos tais como extrusão, injeção, moldagem por compressão, ou mesmo em misturadores internos. Quando submetido a algum destes processos em presença de plastificante, o amido sofre desestruturação da estrutura semicristalina dos grânulos, devido às altas temperaturas (90-180°C), cisalhamento e a presença de plastificante promovem o inchamento e posterior desestruturação do grânulo, tornando o material microscopicamente homogêneo o denominado amido termoplástico (ATP) ou amido plastificado (PLS), amido desestruturado (DS) ou amido derretido (CORRADINI *et al.*, 2007; SUGIH, 2008; AVÉROUS e HALLEY, 2009).

De acordo a AVÉROUS e HALLEY, (2009) o amido é gelatinizado com a combinação de calor com um alto teor de água, que é o agente de desestruturação. A gelatinização provoca a ruptura da organização altamente granular e o amido incha, formando uma pasta viscosa, com destruição da maioria das ligações de hidrogênio inter-macromolecular e uma redução da temperatura da fusão e de transição vítrea (Tg). No entanto, em um nível elevado de desestruturação e baixo teor de umidade, obtemos o "amido termoplástico". A Figura 7 mostra os diferentes produtos amiláceos de acordo com o nível de desestruturação e conteúdo de água.

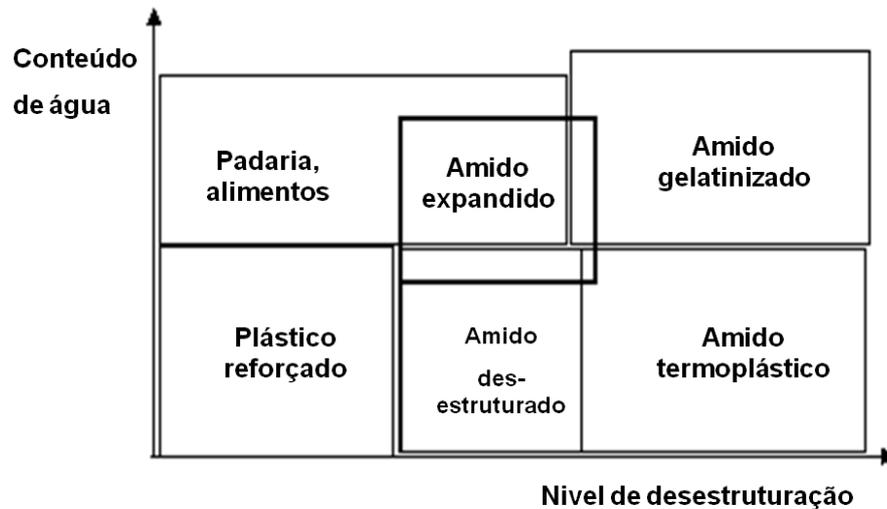


FIGURA 7 – APRESENTAÇÃO DOS DIFERENTES PRODUTOS AMILÁCEOS, DEPENDENDO DO TEOR DE ÁGUA E NÍVEL DE DESESTRUTURAÇÃO  
 FONTE: AVÉROUS e HALLEY, 2009

Durante o processo de termoplastificação, a água e outros plastificantes têm um papel indispensável, porque podem estabelecer ligações de hidrogênio com o amido. Existem abundantes ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares no amido. Quando os plastificantes formam pontes de hidrogênio com o amido, as ligações de hidrogênio original entre grupos hidroxila de moléculas de amido são destruídas, permitindo assim a plastificação. Então, o processo de termoplastificação irá diminuir as interações da cadeia molecular e destruirá a estrutura do amido. Como resultado, se perde a estrutura semicristalina do amido e a sua forma granular. Os polímeros que formam o amido são parcialmente despolimerizados, resultando na formação de uma massa amorfa. (MA *et al.*, 2005; SUGIH, 2008; AVÉROUS e HALLEY, 2009).

O amido geralmente é processado como um termoplástico por tratamento termomecânico, usando máquinas convencionais para processamento de plástico. Por exemplo, no caso do processo de extrusão, ocorrem vários fenômenos estruturais: fragmentação dos grânulos de amido; quebra das ligações hidrogênio entre as moléculas de amido, levando à perda da cristalinidade, e parcial despolimerização. No processo de desestruturação ocorre primeiramente a absorção do plastificante, formando ligações hidrogênio com as hidroxilas livres das moléculas de amido, mas ainda o amido mantém sua ordem e cristalinidade. Entretanto,

quando o inchamento é realizado sob aquecimento, as ligações hidrogênio entre as moléculas do amido são rompidas. O amido se derrete e ocorre uma despolimerização parcial. Finalmente, depois de processado, se obtém uma fase fundida homogênea (Figura 8).

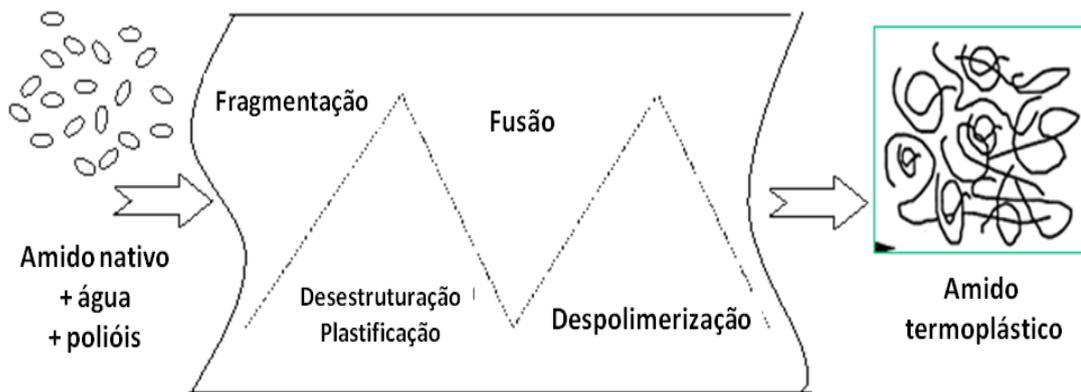


FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRUSÃO  
 FONTE: AVÉROUS e HALLEY, 2009

Os termoplásticos à base de amido são parcialmente cristalinos, relativamente transparentes e apresentam propriedades antiestáticas. Sua densidade é superior à da maioria dos polímeros termoplásticos convencionais e apresentam baixa resistência a solventes e óleos. As aplicações dos termoplásticos de amido são reduzidas pela sensibilidade à umidade e contato com a água e pela alta permeabilidade ao vapor de água. Outras propriedades de barreira tais como a permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono é de moderada a boa (LEIA, 2007).

### 2.3.1 Plastificantes

Os plastificantes são substâncias empregadas durante o processamento de materiais poliméricos visando melhorar a flexibilidade e em geral a processabilidade. São basicamente solventes não-voláteis com massa molecular menor do que o próprio polímero, que quando adicionados ao polímero o tornam mais macio e flexível formando assim um material, mais homogêneo (SCHLEMMER, 2007; OLIVEIRA, 2007)

O efeito dos plastificantes pode ser explicado pelas teorias de lubricidade, do gel e do volume livre. Na primeira, a adição de um plastificante altera a viscosidade do sistema e aumenta a mobilidade das macromoléculas (WOEHL, 2009). O aumento da mobilidade ocorre em função da redução das forças intermoleculares das cadeias poliméricas, ou seja, o plastificante atua como agente de lubrificação, permitindo que as macromoléculas deslizem umas sobre as outras com maior liberdade (LIU *et al.*, 2009; SCHLEMMER, 2007). Para os polímeros amorfos, se aplica a teoria de gel, onde se assume que a presença do plastificante enfraquece a atração intermolecular entre as cadeias do polímero. Na teoria do volume livre os plastificantes geram regiões de volume livre que permitem a mobilidade de segmentos das cadeias poliméricas (WOEHL, 2009). Em geral os plastificantes alteram as propriedades mecânicas dos polímeros, bem como as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e fusão ( $T_m$ ), pois agem neutralizando ou reduzindo as forças de interação intermoleculares, mas não alteram a natureza química do polímero (CARRAHER, 1996; Da RÓZ, 2004). De acordo com WOEHL, (2009), isso, é desejável, pois o processamento de um polímero está relacionado com suas propriedades térmicas.

De acordo com MILES (1975), além de miscível no polímero, o plastificante deve ser compatível e permanecer no sistema, ou seja, não deve ser vaporizado durante o processamento. Em polímeros semicristalinos, a plastificação afeta primeiramente as regiões amorfas e de imperfeições cristalinas, de forma que quanto maior o grau de cristalinidade, menor a aceitação de plastificante. O plastificante deve ser quimicamente semelhante ao polímero que vai ser processado, de forma que possa interagir com o mesmo.

Quando o plastificante é misturado no polímero, as moléculas vão se posicionando entre as macromoléculas poliméricas modificando seu arranjo e aumentando a mobilidade das cadeias (LIN *et al.*, 2007). Este tipo de plastificação é conhecida como plastificação intra-estrutural ou física, a qual é caracterizada pela diminuição contínua da temperatura de transição vítrea com o aumento da quantidade de plastificante (MILES, 1975; RABELLO (2000)

Em muitos casos, o plastificante é adicionado na formulação de um polímero para reduzir a dureza no produto acabado, alterando fortemente seu comportamento mecânico. À temperatura ambiente (dependendo do polímero), o módulo pode ser

reduzido em até três ordens com adição de 50% de plastificante (CANEVAROLO, 2006).

RABELLO (2000) menciona que os plastificantes devem obedecer três características importantes: a) Reduzir a temperatura de processamento do polímero abaixo da temperatura de degradação, b) alterar as propriedades do produto final e c) alterar as propriedades de processamento. Além disto, deve cumprir vários critérios como: possuir alta pureza, baixa ou nula toxicidade, permanência, resistência química, boa estabilidade, e conferir boas propriedades ao polímero.

Um polímero à base de amido não pode ser processado termicamente sem a presença de um plastificante ou um agente gelatinizante, já que sua temperatura de decomposição é mais baixa que sua temperatura de fusão antes da gelatinização.

A água é o plastificante mais utilizado no processamento de plásticos à base de amido. No entanto, os materiais de amido termoplástico contendo apenas água são de pouco valor em aplicações práticas devido ao baixo desempenho mecânico, especialmente devido à fragilidade resultante da rápida retrogradação (também conhecida como recristalização) (LIU *et al.*, 2009).

Vários outros plastificantes têm sido avaliados para melhorar as propriedades de processamento e desempenho dos produtos de amido termoplástico, e vários polióis foram amplamente utilizados, como por exemplo, a glicerol. No entanto, dentre outros produtos usados como plastificantes do amido estão o sorbitol, o polietilenoglicol, glicóis, uréia, formamida, etilenoformamida, etanolamina e o ácido cítrico (LIU *et al.*, 2009).

A natureza e a quantidade do plastificante influenciam as propriedades físicas do amido processado pelo controle do grau de desestruturação e despolimerização durante a quebra de ligações hidrogênio, e pela ação de amolecimento do material processado (VAN SOEST e VLIEGENHART, 1997). O amido termoplástico plasticizado com glicerol apresenta a tendência à retrogradação depois de certo tempo de armazenamento. A retrogradação do amido termoplástico é a recristalização de suas moléculas a qual torna o material frágil.

Os materiais à base de amido plastificado têm um comportamento viscoelástico e suas propriedades podem ser afetadas em função da quantidade do plastificante: com baixo teor o material terá comportamento vítreo, com o aumento

de plastificante se consegue o comportamento de borracha, e com um elevado teor de plastificante o material terá o comportamento de gel.

A transição vítreo-elástica é caracterizada pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (VAN SOEST e VLIEGENHART, 1997). Os materiais vítreos podem ser rígidos e, portanto, são pouco flexíveis, o que os torna às vezes facilmente quebradiços. Os materiais do tipo borracha ou goma, com o aumento do conteúdo de plastificante diminuem as forças de interação entre as cadeias dos polímeros, aumentando a mobilidade, o que os tornam flexíveis e moles. No entanto, a adição de plastificantes reduz o grau de cristalinidade dos filmes (TALJA *et al.*, 2007).

Os materiais convencionais de amido termoplástico são suscetíveis ao envelhecimento e retrogradação. Quando o glicerol é utilizado como plastificante, tem tendência a retrogradação depois de certo tempo de armazenamento (VAN SOEST e KNOOREN, 1997).

### 2.3.2 Cristalinidade do amido termoplástico

Comparado ao amido nativo, o amido plastificado mostra uma baixa cristalinidade e uma modificação do tipo e organização na cristalinidade. O grau de desestruturação e fusão do amido granular é determinado pela quantidade de plastificante e pelas condições de processamento (temperatura, viscosidade do material fundido, taxa de cisalhamento (etc.)).

De acordo VAN SOEST *et al.*, (1996); VAN SOEST e VLIEGENHART (1997); (AVÉROUS e HALLEY, 2009), existem três classes de cristalinidade que se obtêm depois de processar amido termoplástico: a) cristalinidade residual do amido nativo (A, B, e tipo-C), b) cristalinidade induzida pelo processamento (V e tipo-E) e c) cristalinidade induzida por envelhecimento ou recristalização.

A cristalinidade residual é afetada pelas condições de processamento e normalmente refere-se a estruturas tipo-B. Isto acontece quando a energia não é suficiente para uma completa fusão do grânulo de amido. A quantidade de cristalinidade residual é afetada pelas condições de processamento e pela composição do termoplástico. A presença deste tipo de cristalinidade acarreta em materiais com propriedades mecânicas inferiores, como resultado da baixa coesão

entre a amilose e a amilopectina (VAN SOEST *et al.*, 1996; VAN SOEST e VLIEGENHART, 1997). Esta cristalinidade é importante pela influência no processo de recristalização e sua incidência ocorre na formação de estruturas cristalinas, que dependendo da quantidade de água, forma estruturas hidratadas ou anidras (VILLADA *et al.*, 2008)

A cristalinidade induzida após o processamento é devida à rápida recristalização da amilose durante o resfriamento decorrente da complexação da amilose com agentes tais como lipídeos e polióis (TEXEIRA, 2007; AVÉROUS e HALLEY, 2009). Nesta fase cristalina as cadeias de amilose são hélices simples que podem ter seis e até oito resíduos de glicose por volta. A estabilidade da hélice se consegue através de pontes de hidrogênio localizadas sobre a superfície externa da hélice. A cavidade helicoidal está formada por átomos de hidrogênio e oxigênio glicosídicos (ROSAS, 2008). Nessa situação, o amido termoplástico acondicionado a baixas e médias umidades apresentam dois tipos de padrões cristalográficos  $V_A$  ou,  $V_H$ , dependendo da hidratação da célula unitária do cristal, hidratada ( $H$ ) ou anidra ( $A$ ).

O padrão cristalográfico tipo- $V_H$  apresenta picos em  $2\theta \sim 7,1^\circ$ ,  $2\theta \sim 12,6^\circ$ , ambos com intensidade forte,  $2\theta \sim 19,4^\circ$  de intensidade muito forte e  $2\theta \sim 22,1^\circ$  de média intensidade. Os cristais denominados tipo  $V_H$  possuem célula unitária ortorrômbica com dimensões  $a = 13,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 23,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,05 \text{ \AA}$  ou uma célula hexagonal unitária com dimensões  $a = b = 13,65 \text{ \AA}$  e  $c = 8,05 \text{ \AA}$ . A rede  $V_A$  tem hélices de amilose mais contraídas e contém menos água que a rede  $V_H$  (ROSAS, 2008; Da ROZ, 2004; VAN SOEST *et al.*, 1996)

O padrão cristalográfico tipo-  $V_A$  possui picos em  $2\theta \sim 7,4^\circ$  de intensidade forte,  $2\theta \sim 13,2^\circ$ , e  $2\theta \sim 20,6^\circ$ , ambos com intensidade muito forte. Sua célula unitária ortorrômbica tem dimensões de  $a = 13,0 \text{ \AA}$ ,  $b = 22,5 \text{ \AA}$  e  $c = 7,9 \text{ \AA}$  (VAN SOEST *et al.*, 1996).

Uma terceira estrutura classificada como tipo- $E_H$  com picos  $2\theta \sim 6,9^\circ$  e  $2\theta \sim 12,0^\circ$  de intensidade média,  $2\theta \sim 18,4^\circ$  intensidade forte na rede tem dimensões de  $a = b = 14,7 \text{ \AA}$  com baixo conteúdo de água. As estruturas deste tipo não são consideradas estáveis e, geralmente com o tempo de estocagem, ocorre a conversão tipo- $E_H$  para tipo- $V_H$  (VAN SOEST *et al.*, 1996).

Na Figura 9 é apresentado o difratograma de amido termoplástico mostrando os picos característicos para a cristalinidade tipo  $E_H$  e  $V_H$ .

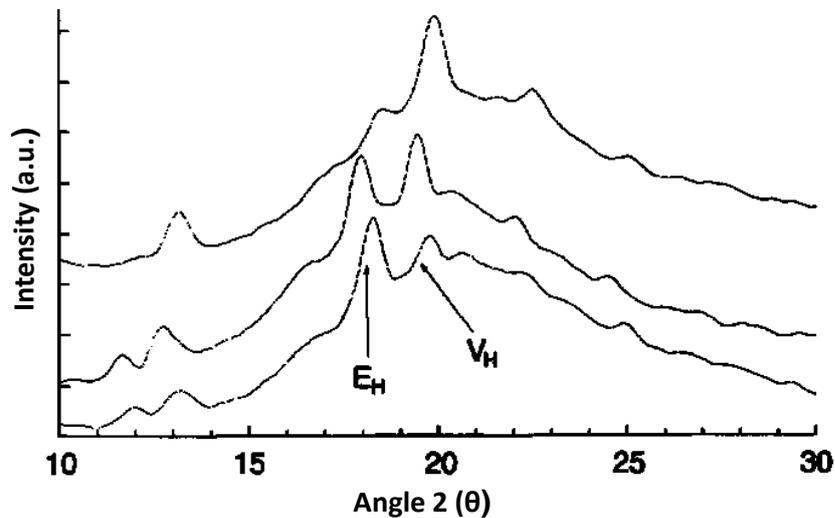


FIGURA 9 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CRISTALINIDADE TIPO  $E_H$  E  $V_H$   
 FONTE: VAN SOEST e VLIEGENHART, 1997

A cristalinidade induzida por envelhecimento ocorre em função do tempo e da umidade do ambiente. Durante o envelhecimento o conteúdo de plastificante no amido termoplástico afeta a velocidade de cristalização. Uma grande quantidade de plastificante incrementa a mobilidade das cadeias de amido e diminui a temperatura de transição vítrea. Porém, devido à higroscopicidade do glicerol, o conteúdo de água geralmente se incrementa. Durante a estocagem por vários meses o material mostra um incremento na cristalinidade do tipo-B (VAN SOEST e VLIEGENHART, 1997; TEXEIRA, 2007).

O desempenho do amido termoplástico é limitado pelo baixo desempenho mecânico e alta higroscopicidade, o que acarreta em indesejáveis variações nas propriedades no produto final. Igualmente apresenta pouca estabilidade dimensional, sobretudo em condições de alta umidade relativa (VILPOUX e AVEROUS, 2003). Um problema com o uso dos ATP's é sua natureza frágil, causada pela baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Adicionalmente, com o tempo pode acontecer uma eventual migração do plastificante ao ambiente, o que aumenta sua fragilidade devido à redução do volume livre e à retrogradação do amido (VILLADA *et al.*, 2008).

### 2.3 AMIDO DE MANDIOCA

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), pertence à família *Euphorbiaceae*, é uma planta tropical muito importante e constitui um alimento básico no mundo todo. A mandioca é cultivada em 90 países tropicais e subtropicais. O Brasil é um importante produtor com aproximadamente 13% da produção mundial. Em algumas regiões do nordeste brasileiro é um dos principais cultivos e serve como fonte de renda e geração de empregos.

O amido de mandioca é utilizado principalmente em forma de farinha, amido e outros produtos industrializados conhecidos como: farinhas, fécula, polvillos, beiju, tapioca, carimã ou massa puba, tucupi. Possui elevada concentração de amido nas raízes e a parte aérea é fonte de proteínas, vitaminas e minerais; por isso se destaca como uma espécie de grande importância para a alimentação humana e animal. Apresenta vantagens em relação a outros cultivos porque é de fácil adaptação, propagação, rendimento, resistência a pragas e enfermidades (Da SILVA *et al.*, 2008).

### 2.4 AMIDO DE MILHO

O milho (*Zea mays*) é uma planta de grande utilização industrial, é largamente utilizada para muitos tipos de modificações, gerando produtos para inúmeras aplicações. O milho contém no grão cerca de 60 a 68% de amido (LACERDA, 2006).

No Brasil, a produção de amido de milho está concentrada principalmente em duas empresas multinacionais: a *Corn Products Brasil* e a *Cargill* (CEREDA, 2002). A maioria do amido produzido no mundo é derivada a partir do milho.

O amido de milho se usa amplamente para o consumo humano, mas também, diversas processadoras o utilizam para ração animal. O amido de milho é frequentemente modificado e convertido a uma grande diversidade de produtos como: xaropes, maltose, frutose e outros (LACERDA, 2006).

## 2.5 BIOCOMPÓSITOS

Um compósito consiste de dois ou mais constituintes ou fases, os quais em conjunto conformam um material com propriedades inteiramente diferentes dos componentes individuais (FOWLER *et al.*, 2006). Os biocompósitos baseados em amido plastificado são materiais biodegradáveis com futuro promissor, pois vêm de fonte renovável, abundante, barata, versátil, é facilmente disponível no mercado, podem ser processados por injeção, extrusão, moldado por compressão.

São chamados de biocompósitos ou compósitos "verdes" porque são totalmente biodegradáveis, ou seja são considerados 'amigáveis' com o meio ambiente. Ao final de seu período de vida útil podem ser dispostos em aterros sem dano ao ambiente (DIBIRCAU *et al.*, 2009). Estão formados por uma fase contínua, chamada matriz, geralmente formada por um polímero de origem natural (amido, caseína, colágeno, polihidributirato, polilactato, polihidroxialcanoato e outros) e são reforçados por fibras de diversas fontes botânicas (kenaf, juta, sisal, coco, banana, bagasse de cana, cuaraua, etc) ou de fibras de celulose de madeiras duras (eucalipto) e coníferas (pinus) (AVÉROUS e BOQUILLON, 2004; MOHANTY *et al.*, 2002; SATYANARAYANA, 2007).

A utilização de polímeros naturais para elaborar embalagens em substituição dos polímeros sintéticos tem renovado o interesse da sociedade e dos pesquisadores devido principalmente às questões ecológicas e o uso de materiais de provenientes de fontes renováveis e sustentáveis (KUMAR e SINGH, 2008; KAITH *et al.*, 2010)..

Além da necessidade de preservar as matérias primas baseadas em resíduos fósseis como o polipropileno, polietileno, poliestireno dentro outros plímeros sintéticos e evitar o impacto pela contaminação persistente destes plásticos não biodegradáveis. O uso de materiais completamente biodegradáveis ajudaria na diminuição do volume do lixo fazendo compostagem de forma natural (AVÉROUS e DIGABEL, 2006; JOHN e THOMAS, 2008). Além disso, o uso de materiais verdes confere uma redução nas emissões de dióxido de carbono na atmosfera e incentiva a reutilização de resíduos agrícolas e industriais (Figura 10) (MOHANTY *et al.*, 2000; DRZAL *et al.*, 2001). Finalmente, quanto à questão de sustentabilidade de

biocompósitos, cada material tem um problema específico, porém, vários fatores devem ser considerados, incluindo a fonte de matéria-prima, a energia requerida para a produção do biopolímero, e seu ciclo de vida desde que foi gerado até seu descarte ou reciclagem (MOHANTY *et al.*, 2002).

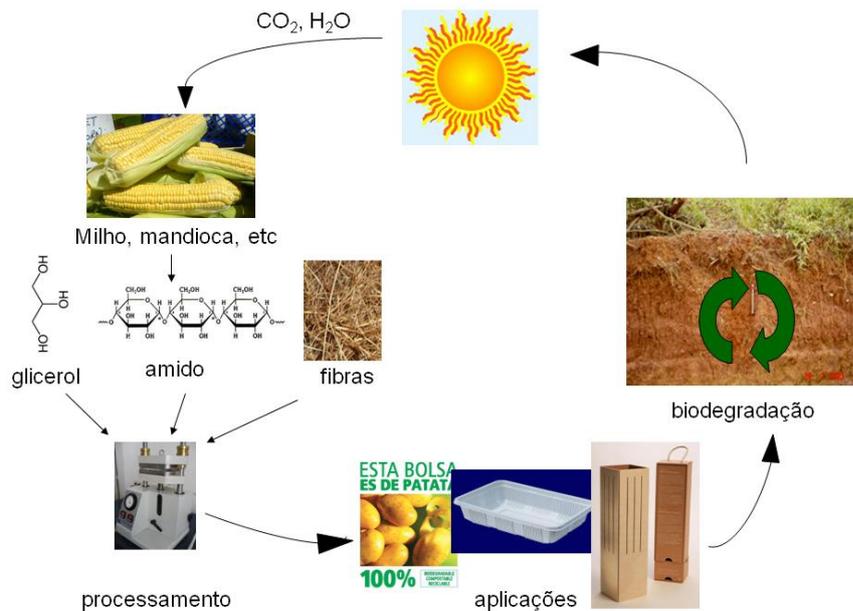


FIGURA 10 – CICLO DE VIDA DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E COMPOSTÁVEIS  
 FONTE: MOHANTY *et al.*, 2002 adaptado pela autora, 2011

As propriedades de um compósito podem estar regidas pelas propriedades inerentes às fibras. Entretanto, a matriz de um compósito reforçado tem a finalidade de conter e manter as fibras em conjunto, transferir as cargas aplicadas para as fibras e protegê-las contra danos mecânicos e outros fatores ambientais (FOWLER *et al.*, 2006; RIEDEL, 1999). Entre as estratégias para melhorar o desempenho dos produtos de amido termoplástico pode-se ressaltar o uso de fibras naturais em matrizes, devido à similaridade química entre as fibras e o amido e portanto, espera-se que tenham boa compatibilidade. As fibras vegetais utilizadas como reforço podem melhorar a resistência e rigidez assim como a sua resistência à absorção de água. (MOHANTY *et al.*, 2000; FOWLER *et al.*, 2006).

As características e propriedades das fibras naturais variam consideravelmente. Isto varia dependendo da localidade, clima, idade da planta, composição química, método de extração, etc., (MOHANTY *et al.*, 2000). Também a

geometria da fibra, a orientação, o arranjo e a fração volumétrica das fibras têm grande influência nas propriedades mecânicas do compósito (JOSEPH *et al.*, 2000). Entre esses fatores, a fração volumétrica se destaca, já que a maioria das propriedades mecânicas aumentam com o incremento da quantidade de fibra, até certo ponto, porque um alto carregamento de reforço pode favorecer a aglomeração de fibras e causar baixa dispersão na matriz (FOWLER *et al.*, 2006). De acordo com JOHN e THOMAS (2008), a eficiência de reforço das fibras vegetais esta relacionada à natureza da celulose e sua cristalinidade.

De acordo com ONISZCZUK e JANSSEN (2009) a teoria de reforço de materiais poliméricos está baseada em que quando o material é tensionado, parte de carga é absorvida pela fibra e desta forma incrementa a resistência do compósito. A Figura 11 mostra o que acontece nos materiais reforçados com fibras. Se a união fibra-matriz é forte as fibras se rompem demonstrando que a interface é mais resistente que a fibra. No caso oposto se a interface é fraca, não pode assumir toda a força, e então muitas fibras se liberam da matriz.

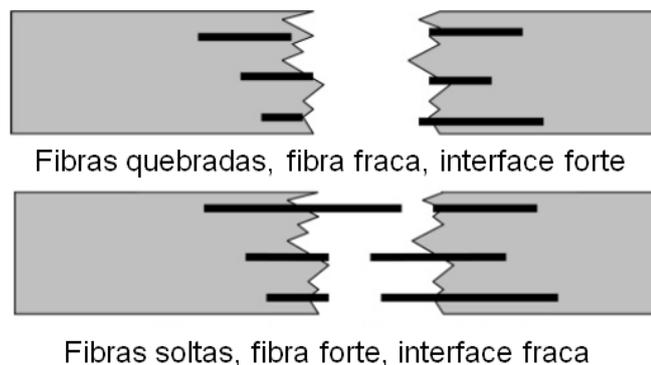


FIGURA 11 – REFORÇO DE FIBRAS EM MATRIZ POLIMÉRICA  
 FONTE: A autora, 2011

A interface entre a fibra e a matriz é de grande importância em termos de desempenho do compósito. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito, responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço, ou seja, serve para transferir a carga aplicada externamente à fibra. Uma boa coesividade entre a fibra e a matriz gera uma interface resistente e conseqüentemente proporciona uma função de reforço (FOWLER *et al.*, 2006).

De acordo com TANOBE *et al.*, (2003), outro fator importante nos compósitos é o teor de vazios que se formam durante o processamento destes materiais. Esses vazios podem ocorrer pela incompleta molhabilidade da resina sobre as fibras, formando bolhas de ar que podem ficar presas devido à alta viscosidade da resina. A presença de bolhas pode também ser devido à presença de compostos voláteis que são liberados no processo de elaboração do compósito.

O amido termoplástico pode ser elaborado como compósitos, blendas ou produtos multicamadas cada um com diferentes propriedades e usos (AVÉROUS e DIGABEL, 2006; YU *et al.*, 2006). O desenvolvimento dos materiais compósitos está intimamente relacionado com o seu método de fabricação (Figura 12). A maneira em que os diferentes componentes dos compósitos é combinada afeta as propriedades finais do produto.

Da mesma forma como acontece com muitos outros biocompósitos, a procura na melhora das propriedades mecânicas dos compósitos à base de amido termoplástico através do uso de fibras lignocelulosicas é um dos principais enfoques de pesquisas (YU *et al.*, 2006).

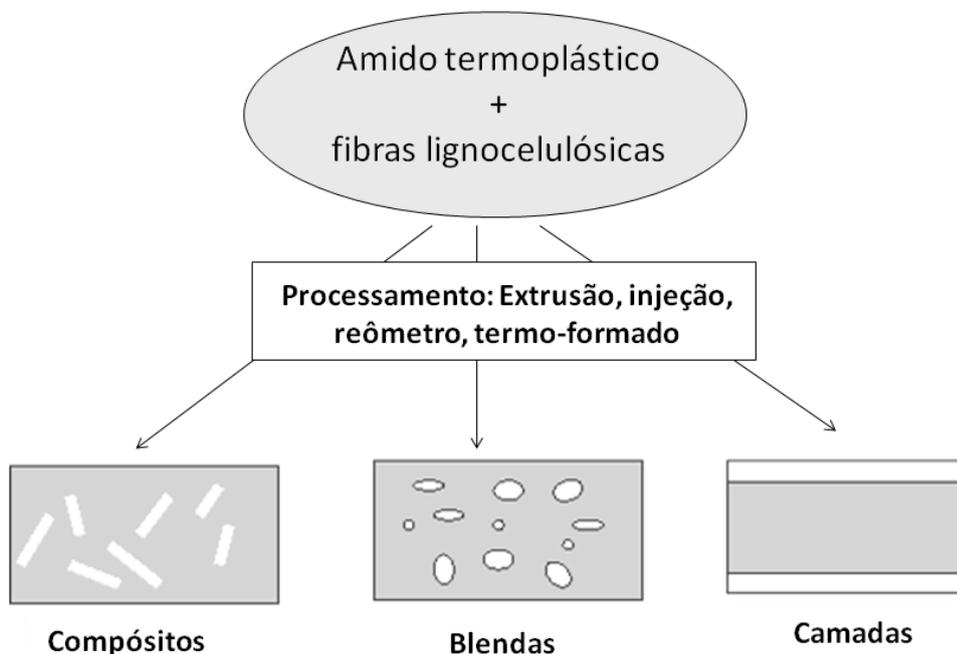


FIGURA 12 – DIFERENTES TIPOS DE COMPÓSITOS  
 FONTE: AVÉROUS e DIGABEL, 2006

### 2.5.1 Vantagens e desvantagens das fibras vegetais na elaboração de compósitos

O uso de fibras vegetais para reforçar compósitos apresenta as seguintes vantagens: abundância, baixo custo, baixa densidade, não abrasividade, biodegradabilidade, são materiais não tóxicas, anisotrópicas, viscoelásticas, reativas, renováveis, recicláveis, compostáveis. Obtêm-se produtos com boas propriedades de resistência, altos módulos específicos, além de boa estabilidade térmica, alta resistência elétrica, boas propriedades acústicas e se conseguem altos níveis de preenchimento. (ROWELL *et al.*, 2000; TANOBE, 2003; GOLBABAIE, 2006)

No entanto, as fibras vegetais apresentam várias desvantagens tais como: dificuldade de dispersão na matriz, as são hidrofílicas e podem absorver umidade do ambiente afetando as propriedades mecânicas do compósito. Acima de 180°C podem ser degradadas limitando o processamento e são susceptíveis à degradação biológica por fungos.

A seleção adequada das fibras é vital para conseguir os valores de rigidez e resistência mecânica adequada ao compósito. Alguns critérios para escolha apropriada são: alongamento de ruptura, estabilidade térmica, comportamento dinâmico, comportamento ao longo do tempo, adesão fibra-matriz, preço e custos de processamento (RIEDEL, 1999). AVÉROUS e HALLEY, 2009 demonstraram que a adição de fibras vegetais na matriz termoplástica de amido melhora as propriedades mecânicas.

Na Tabela 2 é apresentada a comparação de algumas propriedades da fibra de vidro em relação a algumas importantes fibras naturais. Pode ser observado que a densidade das fibras vegetais é menor e em algumas fibras o módulo de elasticidade (MOE) é equiparável à fibra de vidro. Em geral os efeitos das fibras naturais como reforço são: aumento do módulo de elasticidade, incremento da resistência, diminuição do alongamento na ruptura, incremento na dureza, e resistência à perfuração (JOHN e THOMAS, 2008).

TABELA 2 – COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FIBRA DE VIDRO E ALGUMAS FIBRAS NATURAIS

Tipo de fibra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	MOE (GPA)
Fibra de vidro	2,55	73
Cânhamo	1,48	70
Linho	1,4	60-80
Juta	1,46	10-30
Sisal	1,33	38
Coco	1,25	6
Algodão	1,51	12

FONTE: DRZAL *et al.*, 2001

### 2.5.2 Classificação das biofibras

As fibras naturais ou biofibras podem ser classificadas em três grandes grupos dependendo de sua origem (Figura 13). As propriedades das fibras que servem como reforço está baseada em sua natureza lignocelulósica. A composição química da celulose (sua cristalinidade) e a lignina exercem um papel fundamental nas propriedades finais do compósito, sendo o conteúdo muito variável entre cada fibra. O ângulo microfibrilar, dimensões celulares, defeitos, são também variáveis importantes que determinam suas propriedades. Por exemplo, o ângulo microfibrilar determina a rigidez da fibra, se a microfibrilas estão paralelamente orientadas ao eixo, a fibra será rígida, pouco flexível e terá alta resistência à tração. (DRZAL *et al.*, 2001; JOHN e THOMAS, 2008).

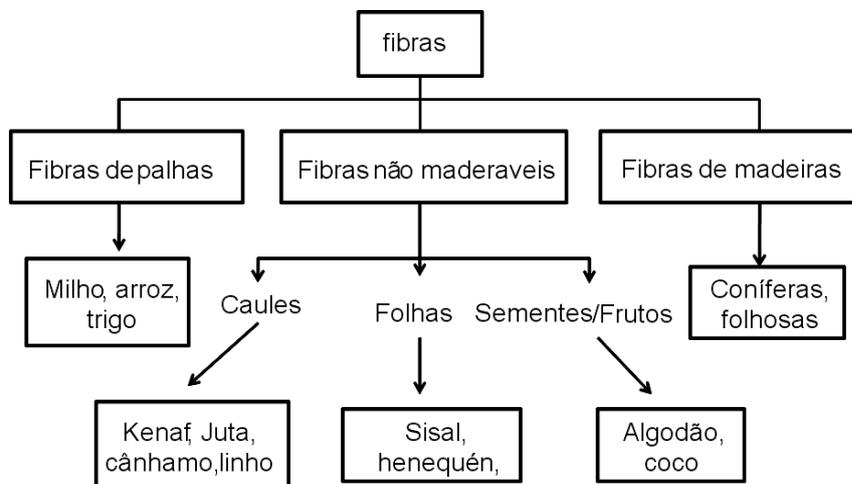


FIGURA 13 – CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS

FONTE: DRZAL *et al.*, 2001

### 2.5.3 Usos dos biocompósitos

Devido às características próprias dos biocompósitos, seu uso é mais adequado para produtos de consumo com ciclos de vida curtos, ou que não exijam alta resistência mecânica, ou em materiais descartáveis.

De acordo com JOHN e THOMAS, (2008); KUCIEL *et al.*, (2010) os biocompósitos podem durar vários anos em aplicações de interiores sempre que não estejam em ambientes com alta umidade.

Recentemente, o amido plastificado tem sido usado para gerar compósitos a partir de formulações onde o produto final pode ser usado em aplicações onde não se exige alta durabilidade (LÓPEZ *et al.*, 2008). Assim, os materiais compostos de matriz polimérica à base de amido termoplástico reforçados por fibras vegetais foram concebidos para atender a essa tendência, criando ainda materiais com características e propriedades únicas e diferenciadas.

### 2.6 *Cocos nucifera* L.

*Cocos nucifera* L., conhecido comumente como coco, palma de coco ou coconut palm, é talvez uma das espécies nos trópicos mais bem conhecidas e uma das mais importantes economicamente (CALADO *et al.*, 2000). É uma palma alta e ereta, geralmente de 10 a 20 m de altura, possui um tronco delgado, de forma curva ou reta, muitas vezes largo na base. Cresce ao longo das costas arenosas ao longo dos trópicos e na maioria das regiões subtropicais. É plantado abundantemente devido a seus frutos e ao uso como planta ornamental, também se utiliza como fonte de alimentos e bebidas, óleo, fibras, combustíveis, artesanatos, como material para construir casas rústicas e muitos outros produtos (PARROTTA, 1993).

Nos últimos anos, atenção especial vem sendo dada para a minimização ou reaproveitamento de resíduos sólidos gerados nos diferentes processos industriais do comércio de alimentos que envolvem quantidades apreciáveis de casca, caroço, fibras e outros elementos. Esses materiais podem ser fonte de matéria prima para elaborar novos produtos dando valor a um resíduo que muitas vezes não é aproveitado (CUENCA, 2007).

No Brasil, principalmente a partir da década de 90, com a conscientização da população em relação aos benefícios dos alimentos naturais, verificou-se um grande crescimento da exploração do coqueiro anão, visando a produção do fruto verde, para o consumo de água, considerado um produto natural de excelentes qualidades nutritivas. O mercado de água de coco verde tem crescido grandemente nos últimos anos devido à valorização de alimentos saudáveis e naturais. No entanto, este aumento crescente no consumo do coco verde para industrialização de sua água vem aumentando também a geração de rejeitos, as cascas do fruto (Figura 14), que corresponde a cerca de 85% do peso do fruto (ROSA *et al.*, 2001b). Aliás, as características da fibra desfavorecem algumas aplicações usualmente empregadas com a casca do coco seco e por esta razão o resíduo é descartado. Segundo informações de indústrias do setor, a fibra de coco verde não apresenta as mesmas características desejadas daquelas obtidas a partir do coco maduro e, dessa forma, suas fibras não são beneficiadas, sendo a casca geralmente descartada. A composição química da fibra de coco varia conforme a fonte, a época do ano e a quantidade de chuvas (KÄMPF e FERMINO, 2000).

Portanto, os rejeitos do coco verde geram volumes significativos e crescentes de material, que atualmente é enterrado em lixões, causando problemas, especialmente em grandes centros urbanos (ROSA, 2008).



FIGURA 14 – CASCAS DE COCO VERDE NO LIXO, EM SALVADOR, BAHIA  
FONTE: SILVEIRA, 2008

Com o desenvolvimento das tecnologias limpas e o adequado respeito ao ambiente, os “produtos verdes” são um mercado em expansão para as empresas, pois as preferências dos consumidores por estes produtos ecologicamente corretos vêm aumentando significativamente nos últimos anos.

A fibra extraída do coco verde (frutos de 7 a 8 meses de idade) é classificada como fibra branca longa. Já a fibra do coco seco (frutos de 11 a 12 meses de idade), é classificada como fibra marrom longa e fibra marrom curta; e o pó, se refere ao material de enchimento dos espaços entre as fibras.

## 2.7 PROPRIEDADES QUE AFETAM O DESEMPENHO DOS POLÍMEROS

Os parâmetros estruturais dos polímeros afetam diretamente o seu desempenho sob solicitações mecânicas. Assim, características estruturais dos polímeros, como cristalinidade, presença de grupos polares, massa molar, copolimerização, ligações cruzadas, etc podem afetar de forma importante suas propriedades e o seu comportamento mecânico. Existem outros fatores externos que também têm influência nas propriedades finais de polímeros tais como presença de plastificante ou de reforço (fibroso ou não).

### 2.7.1 Cristalinidade

A cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmento de cadeias em um arranjo tridimensional perfeito. A formação de cristais nos polímeros depende da sua estrutura química, presença de impurezas e condições de cristalização. Polímeros cristalizáveis típicos possuem cadeias lineares, se tiverem ramificações estas devem ser pequenas ou estar dispostas regularmente e simetricamente para não afetar a cristalização. A cristalização pode ser favorecida também pela existência de grupos que promovam fortes ligações intermoleculares secundárias, tais como grupos polares, ou que permitam a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas (CANEVAROLO, 2006).

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das

regiões cristalinas. À medida que o grau de cristalinidade de um polímero cresce, o módulo elástico, a resistência ao escoamento, e a dureza também aumentam. Ao mesmo tempo, quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência a brasão, temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Por outro lado, quando a cristalinidade do polímero aumenta, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongamento na ruptura e claridade óptica (CANEVAROLO, 2006; CARRAHER, 1996).

O índice de cristalinidade é considerando a relação entre a fase amorfa e a fase cristalina. Os polímeros cristalinos são aqueles cujas moléculas são quimicamente e geométricamente regulares em estrutura (BILLMEYER, 1971).

Muitos polímeros estão compostos de uma região amorfa e de uma região cristalina. A combinação destas regiões é importante para a formação de materiais que possuam uma boa resistência (devida principalmente à porção cristalina) e determinada flexibilidade (derivada da parte amorfa).

Os polímeros em estado sólido, podem se apresentar como amorfos ou semicristalinos. Um polímero em estado amorfo pode ser visto como um conjunto de cadeias entrelaçadas ao acaso, desprovidas de ordem. Os polímeros amorfos são geralmente transparentes. A morfologia das cadeias de um polímero amorfo e semicristalino se observa na Figura 15. No entanto, o polímero semicristalino tem as cadeias orientadas em direções preferenciais ou ordenadas de alguma forma e exibem empacotamentos regulares. Este comportamento é mais comum em polímeros lineares, sem ramificações, o que pode dar origem a polímeros com alto grau de cristalinidade. Devido à sua estrutura regular; as regiões cristalinas espalham a luz, e portanto, estes materiais são mais opacos. Na figura 15 se observa os empacotamentos das cadeias de um polímero semicristalino (AKCELRUD, 2007; CANEVAROLO, 2006).

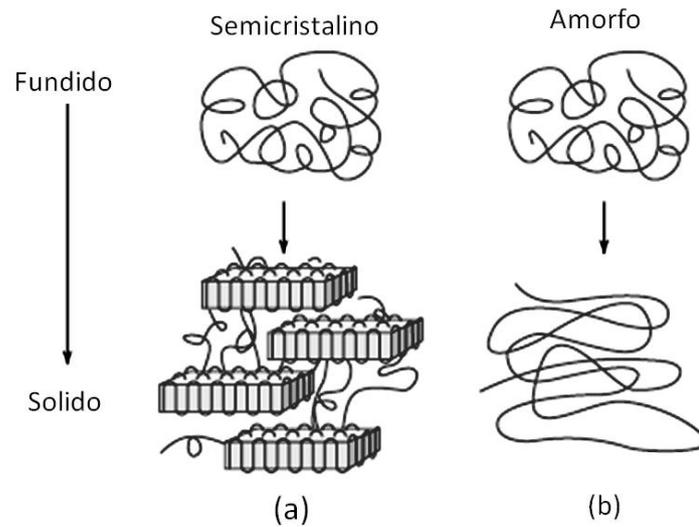


FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO DO EMPACOTAMENTO NOS POLÍMEROS SEMICRISTALINOS (a) E AMORFOS (b)  
 FONTE: CALLISTER, 2001

Nos polímeros amorfos a mudança mais importante nas propriedades acontece na denominada temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . O sólido cristalino, pelo contrário, se caracteriza pela temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ).

O estado amorfo é isotrópico (apresenta as mesmas propriedades independentemente da direção na qual se faz a medição). O estado cristalino é geralmente anisotrópico (as propriedades dependem da direção que a medida é realizada) (CANEVAROLO, 2006).

As propriedades dos polímeros amorfos diferem dos polímeros semicristalinos. Os primeiros formam líquidos de alta viscosidade no estado fundido e vidros no estado sólido. Os semicristalinos são híbridos de vidros e cristais; são menos quebradiços que os vidros, porém, mais duros, menos permeáveis a moléculas pequenas e menos solúveis (AKCELRUD, 2007). Um polímero parcialmente cristalino, geralmente tem maior resistência mecânica que o mesmo material com estrutura amorfa. A maior resistência ou o maior módulo se deve ao grande número e espaçamento regular dos espaços intermoleculares nas estruturas cristalinas.

## 2.8 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas de um plástico duro e frágil, borrachoso ou tenaz. A mobilidade ocorre em função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo diretamente proporcional à temperatura. Por isso é importante conhecer o comportamento termomecânico porque determina o desempenho em aplicações práticas, seja utilizado em forma rígida ou flexível.

A estabilidade térmica dos polímeros refere-se à resistência ao calor, que pode ser expressa em termos da temperatura na qual tem início alguma modificação química no material, como cisão de cadeias, oxidação ou reticulação. Também poder ser expressa em termos de como o material permanece em determinada temperatura sem sofrer modificação química (AKCELRUD, 2007). Isto está ligado à flexibilidade da cadeia: à medida que a temperatura aumenta, as moléculas adquirem energia suficiente para romper as ligações intermoleculares. Quanto mais flexíveis forem as cadeias do polímero, mais facilmente adquirirão mobilidade, deslizando-se umas sobre as outras. Quando se passa deste limite pode ocorrer degradação térmica com rompimento das ligações interatômicas (AKCELRUD, 2007). De forma geral os polímeros apresentam pelo menos três temperaturas de transição: transição vítrea, fusão cristalina, e cristalização.

## 2.9 PROPRIEDADES MECÂNICAS

É importante a determinação das propriedades mecânicas dos polímeros ou compósitos porque permite monitorar a qualidade dos produtos, avaliar e caracterizar novos materiais e processos, medir as propriedades de acordo com diversas condições e ao longo do tempo e prever potenciais aplicações de materiais etc. (HUNT e JAMES, 1993).

Valores numéricos de propriedades mecânicas obtidas de ensaios de resistência a tensão, compressão, impacto, flexão servem como base para conhecer o desempenho mecânico de diversos polímeros, e também para avaliar o efeito de reforços, cargas, aditivos, plastificantes etc. (CANTO e PESSAN, 2004).

### 2.9.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração são realizados através da aplicação de uma solitação mecânica ao material sob condições controladas, até ruptura do material. Neste ensaio se reporta a carga ou tensão suportada pelo material e a deformação que sofre. O corpo de prova é fixado pelas extremidade com às garras acopladas a um travessão móvel, a tensão de tração é sustentada pela amostra e é registrada pela célula de carga.

A estrutura molecular do polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico. Os polímeros podem ser classificados como materiais rígidos, frágeis ou tenazes. Uma forma de obter informação das propriedades mecânicas para qualquer material é através das curvas tensão-deformação. Isso é feito geralmente medindo continuamente a força desenvolvida pela amostra quando é alongada a velocidade constante (BILLMEYER, 1971). A Figura 16 mostra as curvas típicas tensão-deformação para diversos tipos de polímeros de acordo a sua rigidez e tenacidade. (a) Polímeros com elevado módulo de elasticidade e baixa elongação na ruptura, (b) polímeros com elevados módulos de elasticidade, tensão de escoamento, e tensão na ruptura, e moderada elongação na ruptura, (c) polímeros com elevados módulo elástico, tensão no escoamento, elongação na ruptura e resistência máxima a tração, (d) polímeros com baixo módulo de elasticidade, baixa tensão de escoamento, porém elevada elongação e tensão no ponto de ruptura, (e) polímeros com baixos módulos de elasticidade e tensão no escoamento, e uma elongação no ponto da ruptura de moderada e elevada (CANTO e PESSAN, 2004).

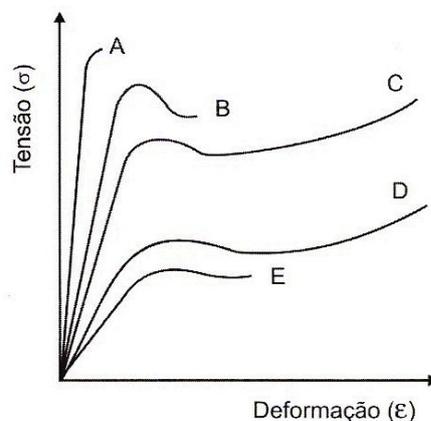


FIGURA 16 – CURVAS TÍPICAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO OBTIDAS EM ENSAIOS DE TRAÇÃO  
 FONTE: CANTO e PESSAN, 2004

## 2.10 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

### 2.10.1 Análise térmica

No campo dos polímeros, a análise térmica é uma técnica que tem sido usada amplamente para a caracterização de polímeros e compósitos. Permite medir as mudanças de entalpia associadas ao aquecimento, recozimento, cristalização, e outros efeitos pelo tratamento térmico dos polímeros, incluindo a polimerização, degradação e mudanças químicas (BILLMEYER, 1971).

A definição das técnicas para a análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA), foi adotada pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM) e é definida como: Grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância esta sujeita a um programa de temperatura controlado e sob uma atmosfera específica (RODRIGUES e MARCHETTO, 2010; MATOS e MACHADO, 2004).

As técnicas de análises térmicas medem variações de um determinado parâmetro em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou como uma função do tempo a uma temperatura constante. Fornecem resultados em forma de curvas, as quais têm as informações a respeito da variação do parâmetro medido. As técnicas de análises térmicas têm sido empregadas como poderosas ferramentas na caracterização de polímeros e compósitos.

As técnicas termoanalíticas utilizadas com maior freqüência na caracterização de polímeros são: a) termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a análise térmico-dinâmico-mecânico (DMTA ou DMA).

Em tempos recentes, a rápida evolução dos polímeros e plásticos foi impulsionada pelo desenvolvimento das técnicas e instrumentos. As técnicas de análises térmicas tem recebido muita aceitação por serem medidas precisas, rápidas e simples para estudar fenômenos de fusão, transição vítrea, cristalização, além de acompanhar processos de cura, degradação e oxidação de polímeros (RODRIGUES e MARCHETTO, 2010). Na Figura 17 se esquematizam os diversos estudos que podem ser desenvolvidos em materiais poliméricos

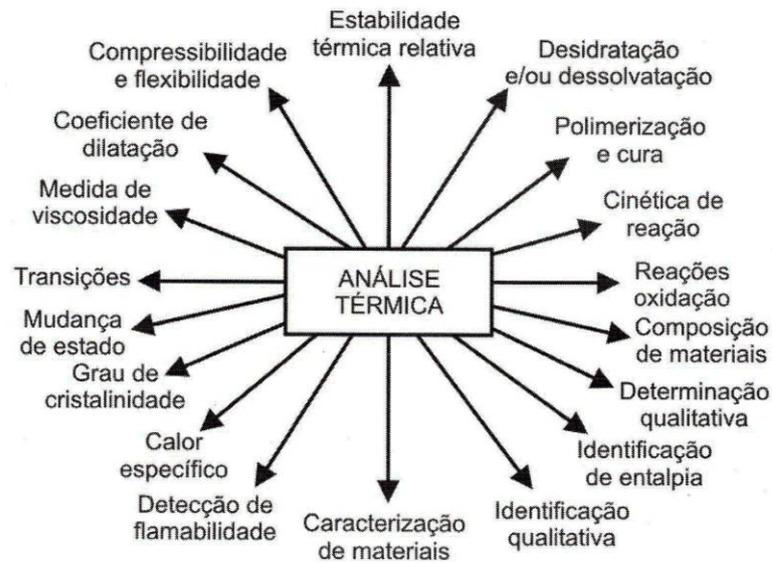


FIGURA 17 – TIPOS DE ESTUDOS PARA CARACTERIZAR MATERIAIS POLIMÉRICOS POR ANÁLISE TÉRMICA  
 FONTE: MATOS e MACHADO, 2004

#### 2.10.1.1 Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)

A termogravimetria (TG) mede a variação em massa de um material submetido ao aquecimento. É uma técnica na qual o peso de uma amostra se mede continuamente em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra está submetida a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento. Utiliza-se uma termobalança que registra o ganho ou perda de massa que ocorre na amostra (PINTO, 2007). Na curva TG a ordenada é representada usualmente em percentual de massa %pp em vez de total proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. No eixo das abscissas se representa a temperatura ou tempo (RODRIGUES E MARCHETTO, 2010).

A variação de peso pode ser representada em miligramas ou em porcentagem da amostra original. Outra forma de representar os dados em termogravimetria é por meio da chamada termogravimetria Derivada (DTG) que é um recurso matemático que fornece a primeira derivada da curva de peso, em função de temperatura ou tempo. O registro é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. A área dos picos sob a curva DTG é proporcional à perda de massa naquele evento térmico (BENINCA, 2008).

Com a curva TG é possível obter informação quanto à estequiometria, estabilidade térmica da amostra, composição e estabilidade de compostos intermediários, curvas de adsorção e desorção, determinação de umidade, volatilidade, composição de cinzas, estudos da desidratação e da higroscopicidade, corrosão de materiais em várias atmosferas, degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas, bem como a composição do produto final (BENINCA, 2008; RODRIGUES e MARCHETTO, 2010).

#### 2.10.1.2 Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA/DMA)

A viscoelasticidade é um comportamento muito especial dos materiais poliméricos e é estudada através da análise DMTA ou DMA. Ao receber uma sollicitação mecânica um corpo físico pode responder de duas formas: escoar se deformando indefinidamente como é típico de líquidos ou responder com uma força contrária oposta à sollicitação, sem sofrer deformações como é típico de sólidos.

O comportamento viscoelástico é observado em sólidos de estrutura semicristalina como os materiais poliméricos. Ao serem sollicitados mecanicamente eles respondem com uma deformação associada ao componente viscoso e também com uma força contrária à sollicitação aplicada associada ao componente elástico.

A resposta viscoelástica do amido termoplástico pode ser avaliada através de sua análise DMA, submetendo-se a amostra a deformações angulares.

SOUZA e ANDRADE (2000) afirmam que a macromolécula de amilopectina, por possuir um grande número de ramificações e uma massa molar maior do que da amilose, tem uma mobilidade mais restrita. Estes autores sugerem que no estudo do DSC a primeira transição (-55 °C) esteja relacionada ao movimento das cadeias de amilose, e que a segunda transição (45 °C) esteja relacionada ao movimento das cadeias de amilopectina.

### 2.10.2 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma das ferramentas de caracterização de materiais poliméricos mais utilizadas, aplicando-se na determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todo tipo. A análise vibracional de polímeros pode fornecer informações em três importantes aspectos estruturais: composição, química, estrutura configuracional e conformacional. A técnica de caracterização de materiais por FTIR baseia-se na observação de frequência (análise qualitativa identificando o tipo de ligação química) e intensidade (análise quantitativa medindo a concentração da ligação química) de radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação atravessa a amostra. (CANEVAROLO, 2006).

A incidência de radiação infravermelha na molécula, na mesma frequência da vibração de uma de suas ligações aumentará a amplitude desta vibração, absorvendo parte da energia incidente, reduzindo a intensidade da radiação transmitida, gerando um espectro de infravermelho característico do material em análise. As ligações químicas presentes na amostra absorvem seletivamente estas frequências o que permite sua identificação. Assim, a identificação de uma amostra é feita a partir da análise da posição e intensidade dos picos de absorção presentes no espectro, às vezes comparando-se com tabelas padrões.

As aplicações de espectrometria no infravermelho se dividem em três grandes categorias relacionadas com as três regiões espectrais do infravermelho. A região mais utilizada é a região no infravermelho médio que se estende de  $670\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\text{ }\mu\text{m}$  a  $14,9\text{ }\mu\text{m}$ ). A região de infravermelho próximo que vai de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $14,000\text{ cm}^{-1}$  ( $0,75\text{ }\mu\text{m}$  a  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ ) e por último a região de infravermelho distante (Figura 18).

A maior parte dos estudos em IR referem-se à região média (MIR), onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental ( $v=0$ ) e o primeiro nível excitado ( $v=1$ ). A região de MIR é conhecida como a região da impressão digital do espectro IR, pois é nessa região que aparecem à maior parte das frequências vibracionais fundamentais ( $\Delta v=1$ ) (KAWANO, 2004).

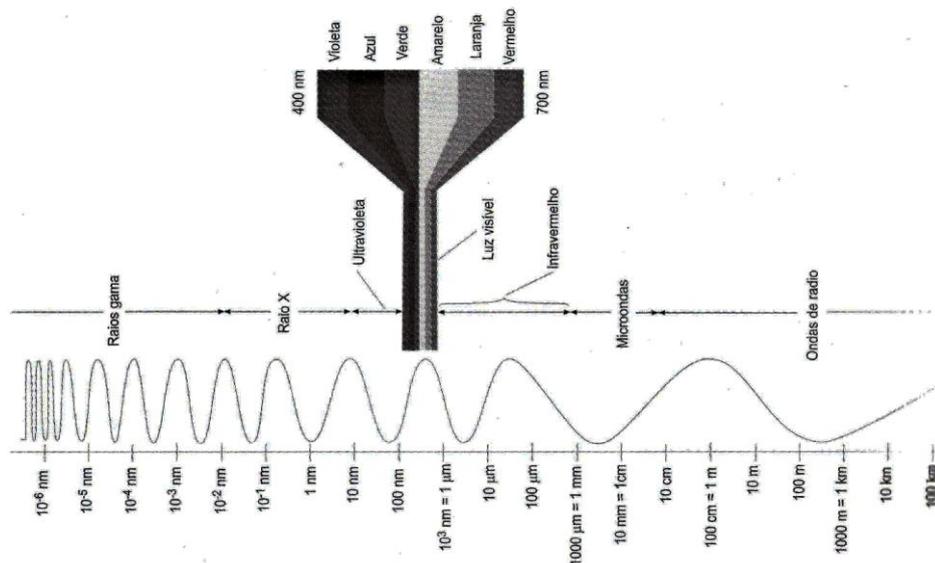


FIGURA 18 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, CORRESPONDE A FAIXA DE COMPRIMENTOS DE ONDA DE 1 micrometro A 1 mm  
 FONTE: CANEVAROLO, 2006

Para estudos de detecção de grupos químicos nos espectros de polímeros, se utilizam tabelas que mostram as principais ligações químicas ou grupos, junto com a longitude de onda aproximada na qual pode ocorrer (BILLMEYER, 1971). Na Figura 19 se apresenta as bandas de absorção de interesse para os polímeros arranjadas pela longitude de onda aproximada e frequência.

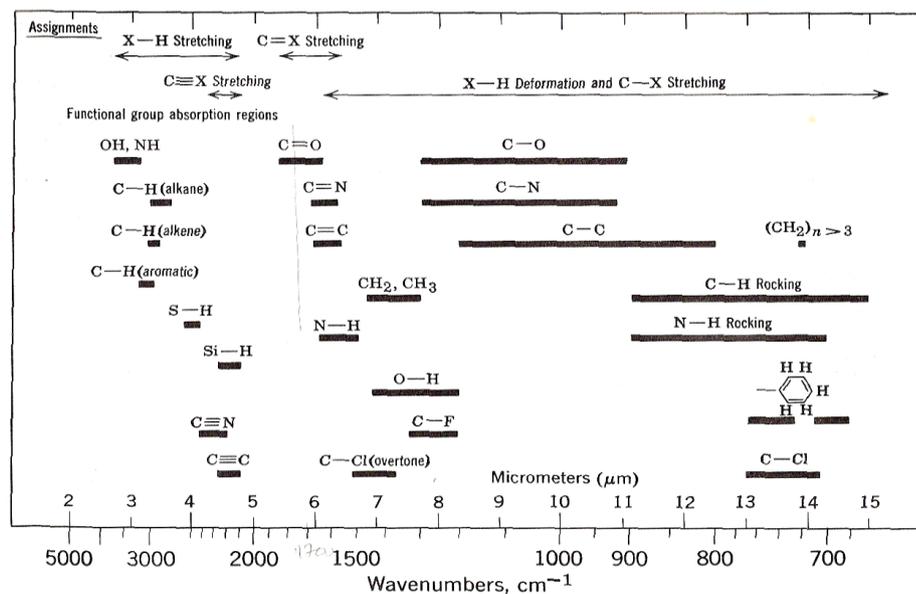


FIGURA 19 – GRÁFICO DA LONGITUDE DE ONDA DE GRUPOS DE INTERESSE PARA POLÍMEROS  
 FONTE: BILLMEYER, 1971

### 2.10.3 Difractometria de raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos em 1895 por Roentgen na Universidade de Wurzburg na Alemanha. Embora sua natureza não fosse ainda bem conhecida (daí a nome de raios X), eles foram, devido à sua alta penetração, quase que imediatamente utilizados para estudar a estrutura interna de corpos opacos (radiografia) (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 2004)

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Ao aumentar o diferencial de potencial entre os terminais do tubo, aumenta-se a intensidade e a faixa de comprimentos de onda produzidos pelo tubo. Assim, é produzido um espectro característico.

O método de difração é de grande importância na análise micro-estrutural. Este método fornece informação sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais de um polímero (SASAKI, 2008). Também permite determinar a estrutura cristalina em materiais e sua fração (porcentual) cristalina. E é também uma poderosa ferramenta para investigar os arranjos de átomos e moléculas (BILLMEYER, 1971).

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização micro-estrutural de materiais cristalinos e semicristalinos, encontrando aplicações em diversas áreas de conhecimento, como ciência de materiais, engenharia metalúrgica, química e muitas outras mais.

### 2.10.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As propriedades dos materiais podem ser estudadas também pelas características de suas micro-estruturas. A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta largamente utilizada para isso. O MEV geralmente é usado com amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. Permite

uma alta resolução que pode ser atingida a uma grande profundidade de foco, resultando imagens com aparência tridimensional. De acordo a RAPHAEL (2008) através do MEV se pode observar a morfologia do polímero, sua orientação e as possíveis mudanças, por exemplo, a plastificação.

O principal aspecto de formação da imagem do MEV, é um feixe altamente focado em um pequeno diâmetro (5 nm) que é seqüencialmente escaneado sobre a superfície da amostra em um campo regular de exploração sob o comando da bobina eletromagnética provida de um campo coluna. Em um MEV, imagem são normalmente produzidas usando sinais obtidos dos elétrons secundários (RAPHAEL, 2008).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

O amido nativo de mandioca (*Manihot esculenta*) foi doado pela empresa J. A. Pasquini & Cía Ltda (Nova Esperança – PR) e o amido de milho (*Zea mays*) pela empresa Corn Products Brazil (Amidex 3001) que se encontra em São Paulo – SP.

As fibras de coco (*Cocos nucifera* L.) verde foram doadas pela Cooperativa de Beneficiamento de Casca de Coco verde (COOBCOCO) localizada em Fortaleza, CE. A glicerina de grau comercial usada como plastificante foi doada pela empresa Labsynth, São Paulo – SP.

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Caracterização das fibras de coco verde

As fibras de coco verde foram secas em estufa a 70°C por 48 horas e depois moídas e peneiradas para obter fibras de aproximadamente 10 mm de comprimento, utilizadas para elaboração dos biocompósitos. A Figura 20 mostra os equipamentos usados para moer e classificar as fibras.



FIGURA 20 – MOINHO E PENEIRA UTILIZADOS PARA OBTER FIBRAS DE COCO

FONTE: A autora (2011)

### 3.2.1.1 Composição química básica

Uma determinada quantidade de fibras foi preparada para as análises de composição química, de acordo com o Método TAPPI T 257 cm-02. As amostras de fibra foram moídas em moinho tipo Wiley e foi usada a porção de fibras que ficou retida na malha nº 24 Internacional (60 mesh ASTM). As seguintes análises foram realizadas: teor de umidade (NBR 11941), teor de lignina (TAPPI T 222 om-02), determinação do material solúvel em água quente (NBR 14577), extrativos totais (NBR 14660), solubilidade em NaOH a 1% (NBR 7990) e teor de cinzas (TAPPI T 413 om-02). As análises foram realizadas no Laboratório de Polpa e Papel/Química da Madeira do Departamento de Tecnologia Florestal/UFPR.

### 3.2.1.2 Densidade aparente

A densidade das fibras influencia na densidade final do compósito. A densidade aparente das fibras foi determinada através do método NBR 11936 e a densidade básica foi determinada conforme descrito por FOELKEL *et al.*, (1972) e BRASIL, (1976), com o uso de um picnômetro e balança analítica Sartorius.

### 3.2.1.3 Diâmetro médio das Fibras

Visto que as fibras de coco não são regulares em diâmetro ao longo de todo seu comprimento, foram examinadas 15 amostras de dois grupos de fibras, finas e grossas, determinando-se no mínimo três medições em cada região: nas extremidades e na parte média de fibra. Foi utilizado um microscópio óptico Olympus Modelo CX410 equipado com câmera e software de medição. Os dados das medidas foram usados para determinar o diâmetro médio das fibras. A Figura 21 mostra o processo de medição.

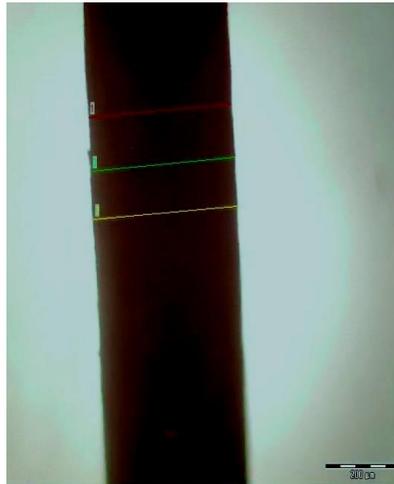


FIGURA 21 – PROCESSO DE MEDIÇÃO DAS FIBRAS DE COCO  
FONTE: A autora (2011)

#### 3.2.1.4 Ensaio de tração das fibras de coco

O mesocarpo de coco está composto de fibras de diferente diâmetro, foram realizados ensaios de tração em dois grupos: fibras finas (diâmetro aprox. 0,216 mm) e fibras grossas (diâmetro aprox. 0,372). O equipamento utilizado foi uma máquina INSTRON, modelo 4467, com velocidade de deslocamento das garras de 5 mm / min e  $L_0$  de 20 mm. Na Figura 22 é apresentado o ensaio de tração das fibras de coco.

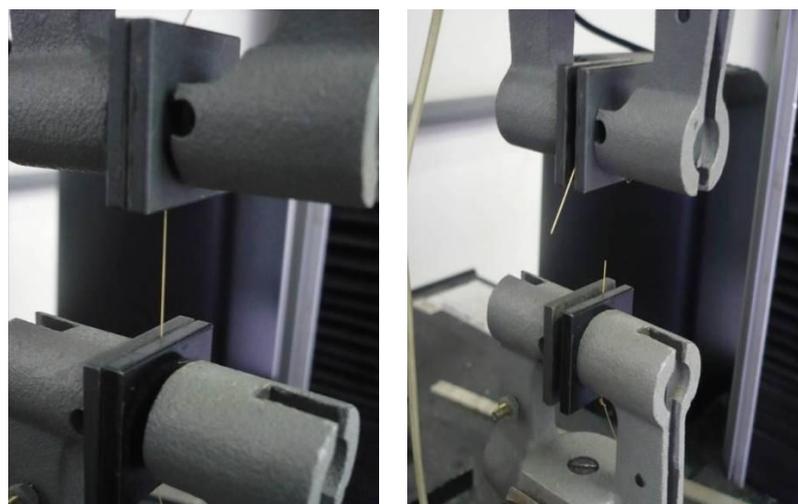


FIGURA 22 – ENSAIO DE TRAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO VERDE  
FONTE: A autora (2011)

### 3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de coco

As fibras de coco foram aderidas à base de um suporte metálico para observar a superfície, a parte transversal e longitudinal. Foram usados os microscópios eletrônicos de varredura JOEL JSM 6360 LV com voltagem de 10-20 KV do centro de microscopia eletrônica e o modelo Hitachi TM 1000 do Laboratório de anatomia da madeira da UFPR.

### 3.2.1.6 Microscopia óptica (MO) das fibras de coco

Foi realizado um macerado para a mensuração e estudo das características individuais das microfibras que formam a fibra de coco, de acordo com a técnica de Franklin (1975) modificada, descrita por Kraus & Arduin (1997). Foi utilizada uma solução de peróxido de hidrogênio e ácido acético 1:1, permanecendo o material em estufa a 60°C por 24h. O material foi então lavado com água destilada, e corado com safranina. As medições dos elementos celulares seguiram as normas da IAWA (1989) e foram realizadas em microscópio óptico Olympus Modelo CX410 equipado com câmera e software de medição. Foi medido o comprimento destas fibras e espessura de parede celular (20 fibras).

### 3.2.1.7 Análise termogravimétrico (TG-DTG) das fibras de coco

A análise termogravimétrica da fibra de coco foi realizada de acordo com a norma ASTM E 1131. Para este ensaio, foi utilizada uma balança termogravimétrica Netzsch, modelo TG-209. As condições de ensaio foram: faixa de temperatura em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>): 20 a 550°C; faixa de temperatura em atmosfera oxidante: (O<sub>2</sub>): 550 a 850°C e taxa de aquecimento de 20 °C/min. O fluxo de gás foi de 15 ml/min. As temperaturas em que a velocidade de decomposição da amostra é máxima (T<sub>d</sub>) foram obtidas através das curvas termogravimétricas derivadas (DTG).

### 3.2.1.8 Caracterização por Infravermelho (FTIR) das fibras

O espectro de infravermelho (FTIR) da fibra foi realizado mediante a elaboração de pastilha de KBr na proporção (1:3). Um equipamento Bio-Rad Modelo Excalibur foi utilizado com 64 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  em um alcance de  $4000\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.1.9 Difração de raios X da fibra

As análises de difração de raios X foram realizadas com as fibras na forma de pó utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD 7000. As análises foram realizadas em intervalo de ângulos de  $2\theta$  desde  $2,5$  a  $60^\circ$ , operando com uma velocidade angular de varredura de  $1^\circ/\text{min}$  usando uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , em  $40 \text{ kV}/20 \text{ mA}$ , do Laboratório de Ótica e Instrumentação de raios X, do Departamento de Física da UFPR.

O índice de cristalinidade (%C) das fibras de coco foi calculado pela equação (1):

$$\%C = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:  $I_1$  é a intensidade na região amorfa,  $I_2$  é a intensidade na região cristalina. As regiões  $2\theta = 18^\circ$  e  $19^\circ$  e  $2\theta = 13^\circ$  e  $15^\circ$  correspondem à porção amorfa da celulose I e II, respectivamente, enquanto as regiões  $2\theta = 22^\circ$  e  $23^\circ$  e  $2\theta = 18^\circ$  e  $22^\circ$  correspondem à porção cristalina desses materiais (TANOBE, 2003).

## 3.2.2 Caracterização dos amidos de milho e mandioca

### 3.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura dos amidos

As amostras dos amidos em forma de pó foram colocadas sobre fita adesiva de dupla face aderida a uma base de suporte metálico. O material foi metalizado

com uma camada de ouro em uma câmara de vácuo. As micrografias eletrônicas forma obtidas em um equipamento Philips XL-30 com feixes de 10 e 20 KV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LACTEC-UFPR.

### 3.2.2.2 Cristalinidade dos amidos (Raios X)

A cristalinidade relativa foi calculada de acordo com a equação (2) proposta por FROST *et al.*, (2009), baseada no calculo da deconvolução das áreas amorfas e cristalinas utilizando o programa específico (ORIGIN 5.0).

$$CR = \frac{AC}{(AC + AA)} \quad \text{Equação (2)}$$

Em que: CR é cristalinidade relativa, AC é área cristalina, e AA é área amorfa.

### 3.2.2.3 Termogravimetria (TG) dos amidos

Foi realizada a análise termogravimétrica do amido de mandioca e milho utilizando uma balança termogravimétrica Netzsch, modelo TG-209. As condições de ensaio foram às mesmas como as reportadas no item 3.2.1.7.

### 3.2.2.4 Espectroscopia na absorção do infravermelho (FTIR) dos amidos

O amido na forma nativa foi caracterizado por FTIR, com uso equipamento Bio-Rad Modelo Excalibur. O espectro de infravermelho (FTIR) dos amidos nativos foram obtidos com pastilha de KBr na proporção (1:3) com 64 varreduras e uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  em um alcance de  $4000\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.3 Elaboração dos biocompósitos

Foram elaborados compósitos de amido de mandioca e de milho. Na Figura 23 é representado o processo de elaboração dos biocompósitos. O amido foi misturado com a glicerina, até impregnação completa do pó. Depois foram agregadas as fibras de coco que foram homogeneizadas junto com amido e a

glicerina em uma batedeira industrial modelo Hobart. A glicerina foi adicionada ao amido em uma proporção de 30% em massa em relação ao amido. Com um molde metálico de aço inox de 17 cm<sup>2</sup> e espessura de 3 mm foram elaboradas as placas. Foi utilizada uma prensa hidráulica (SOLAB) com sistema de aquecimento e resfriamento controlado, com as seguintes condições de processamento: temperatura de 160 °C, tempo de prensagem de 50 minutos, pressão de 8 toneladas.

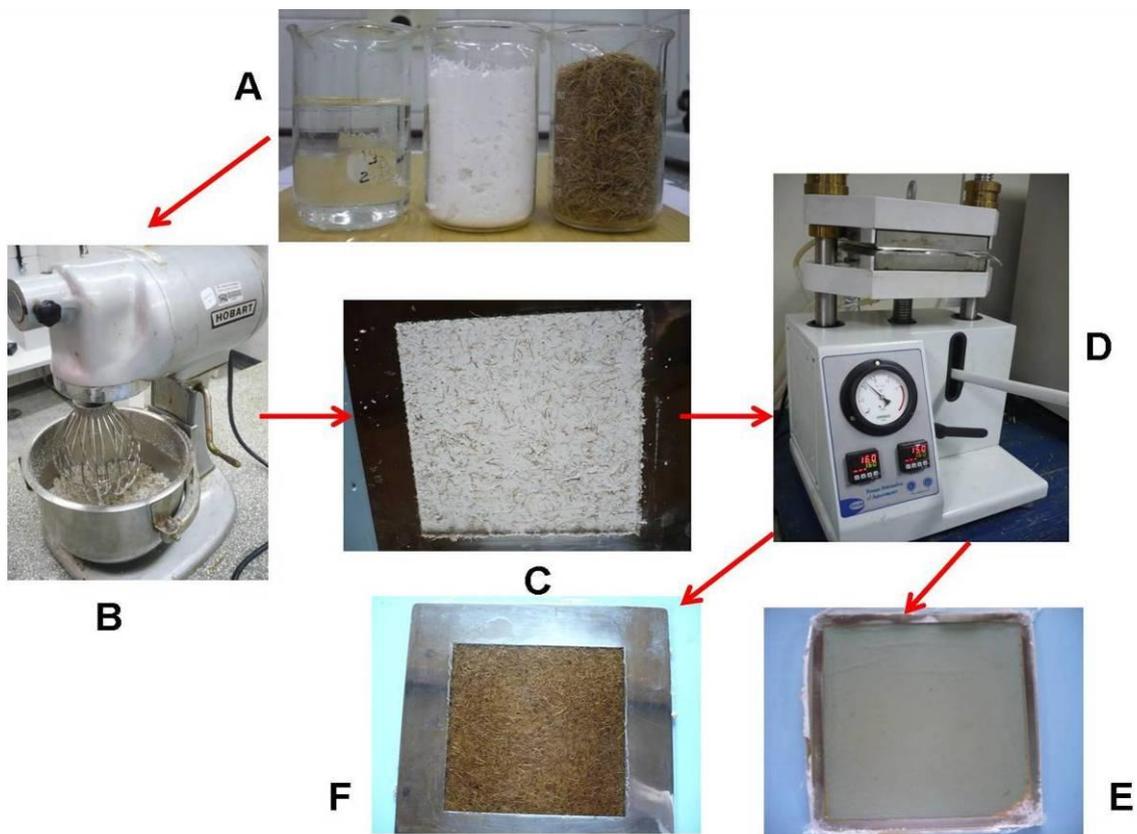


FIGURA 23 – ETAPAS DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO MATERIAL DE PESQUISA DE AMIDO PLASTIFICADO: (a) GLICERINA, AMIDO, FIBRA DE COCO, (b) BATEDEIRA PARA HOMOGENIZAR FIBRA+AMIDO, (c) FORMAÇÃO DO COLCHÃO, (d) Prensado, (e) MATRIZ DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (0% FIBRA), (f) COMPÓSITO DE AMIDO COM FIBRAS DE COCO

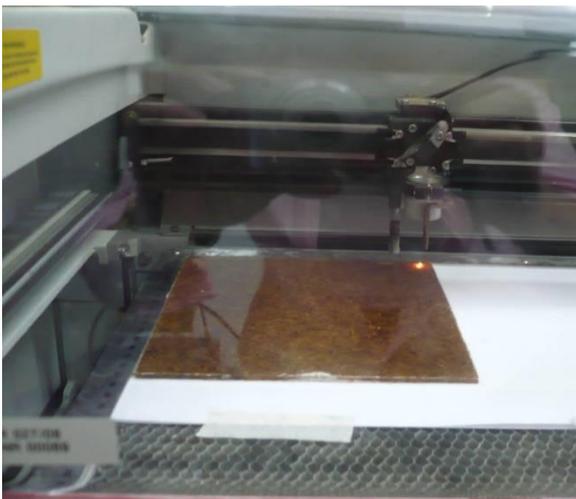
FONTE: A autora (2011)

As fibras de coco foram agregadas na mistura de amido+glicerina em distintas proporções para obter os diferentes compósitos. A Tabela 3 apresenta os materiais elaborados para a pesquisa.

TABELA 3 – COMPOSIÇÕES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM AS DIFERENTES PROPORÇÕES DE FIBRA DE COCO

Matriz de Amido termoplástico	Quantidade de fibra
	0% (MATRIZ)
	5%
	10%
Amido + Glicerina	15%
	20%
	25%
	30%

A partir das placas com as diversas composições, foram cortados os corpos de prova para os diferentes ensaios e análises, utilizando uma fresadora a Laser da marca Gravograph modelo LS100. Na Figura 24 são mostrados a fresadora (a) e os corpos de prova da matriz e biocompósitos para o ensaio de tração (a) confeccionados de acordo a norma ASTM D 638M.



(a)



(b)

FIGURA 24 – CORTE DE PLACAS COM FRESADORA (a) A LASER E CORPOS DE PROVA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO (b)

FONTE: A autora (2011)

### 3.2.4 Caracterização dos biocompósitos

#### 3.2.4.1 Microscopia óptica dos biocompósitos

A transparência e a distribuição das fibras de coco dos compósitos de amido com fibras de coco foram observadas através de um microscópio estereoscópico Zeiss Modelo Discovery V12 equipado com câmera AxioCam Zeiss. As amostras foram observadas sem alguma preparação.

#### 3.2.4.2 Absorção de água/inchamento

Uma vez que os biocompósitos são hidrofílicos, foi avaliada a capacidade de absorção de água e o inchamento em espessura dos compósitos em estudo. O método utilizado foi EN 317 (Figura 25).

Corpos de prova de dimensões de 30 X 30 X 3 mm foram cortados a partir das placas. As amostras foram colocadas em estufa a 60 °C por 8 horas antes de colocá-las em água a temperatura ambiente de 23°C ± 2 por um período de 2 e 24 horas. O material foi pesado e medido antes e depois de cada período de tempo para determinar a porcentagem de absorção de água e inchamento.

Para a absorção de água foi usada a seguinte fórmula

$$AA\% = ((M_1 - M_0) / M_0) \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde,  $M_1$  é a massa do corpo de prova (em gramas) após os tempos de imersão em água e  $M_0$  é a massa do material antes do ensaio.

Para medir o inchamento em espessura foi usada a fórmula:

$$IE\% = ((E_1 - E_0) / E_0) \times 100 \quad \text{Equação (4)}$$

Onde,  $E_1$  é a espessura do corpo de prova (em mm) após os tempos de imersão em água e  $E_0$  é a espessura do material inicial.

Para medir o inchamento linear foi usada a fórmula:

$$IL\% = ((L_1 - L_0) / L_0) \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

Onde,  $L_1$  é a espessura do corpo de prova (em mm) após o tempo de imersão de 24 horas em água e  $L_0$  é a espessura do material inicial.

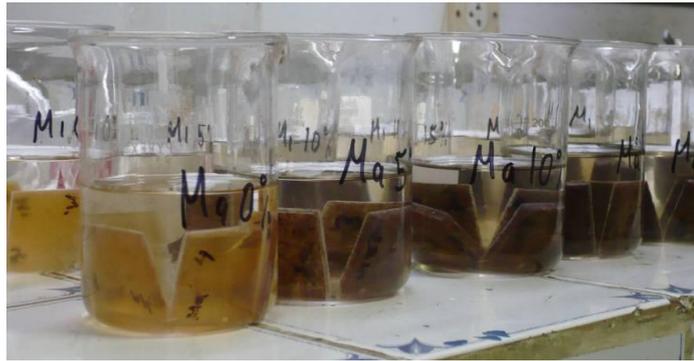


FIGURA 25 – ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA A 2 E 24 HORAS  
 FONTE: A autora (2011)

### 3.2.4.3 Acondicionamento em umidade relativa de 75%

Foram obtidas isotermas de absorção de umidade dos compósitos. Corpos de prova de 30 X 30 X 3 mm foram acondicionadas em um dessecador vedado (Figura 26) com temperatura entre 22-25 °C e uma umidade relativa (u.r.) de aproximadamente 75 ± 2%. O ambiente de acondicionamento foi obtido com uma solução saturada de sal de Cloreto de sódio (NaCl) preparada de acordo a norma ASTM E 104.

As amostras foram pesadas em sucessivos intervalos de tempos até atingir o equilíbrio. O teor de umidade foi calculado de acordo com a equação:

$$\text{Teor de umidade \% } ((M_1 - M_0) / M_0) \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

Onde,  $M_1$  é a massa úmida do corpo de prova (em gramas) a um tempo (T) e  $M_0$  é a massa da amostra seca em estufa.



FIGURA 26 – CORPOS DE PROVA PARA O ENSAIO DE ABSORÇÃO DE UMIDADE A 75% ± 2%  
 FONTE: A autora (2011)

#### 3.2.4.4 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios mecânicos de resistência à tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638M, em uma máquina de ensaios Universal EMIC DL 20.000 (Figura 27), à temperatura ambiente, com velocidade de 5 mm/minuto e célula de carga de 200 kgf. Foi determinada a tensão máxima, o módulo de elasticidade e o alongamento na ruptura.

Foi avaliado o efeito do tratamento térmico conhecido como *annealing* na resistência à tração. Um grupo de corpos de prova foi avaliado na resistência à tração, depois de aproximadamente 2 semanas de armazenamento em dessecador com ambiente de umidade relativa de 75%, este grupo de material foi denominado como SEM TRATAMENTO.

Outro grupo de corpos de prova, foi avaliado também depois de 2 semanas armazenamento além de serem submetidos a tratamento térmico (*annealing*) em estufa à 60 °C durante 12 horas Este grupo foi denominado como COM TRATAMENTO.

Foram realizados os ensaios de resistência à tração aos compósitos elaborados com amido de mandioca e milho. A Figura 27 mostra uma fotografia de um ensaio de tração de um compósito.



FIGURA 27 – ENSAIO DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS

FONTE: A autora (2011)

A Tabela 4 apresenta os materiais ensaiados para avaliar o efeito do annealing.

TABELA 4 – TRATAMENTO DOS CORPOS DE PROVA NO ENSAIO DE TRACÇÃO

<b>Material</b>	<b>Tratamento térmico</b>
Corpos de prova	SEM TRATAMENTO
Corpos de prova	COM TRATAMENTO (a 60 °C por 12 h)

Foi realizada a análise estatística (ANOVA) dos dados de resistência à tração dos compósitos de amido de mandioca e milho contendo as diferentes proporções de fibras. O software utilizado foi o Statgraphics.

### 3.2.4.5 FTIR-ATR dos biocompósitos

O espectro de infravermelho dos compósitos foram realizados no equipamento Vertex Modelo Excalibur, com 64 varreduras e uma resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  em um alcance de  $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . Foi utilizada a técnica FTIR com o acessório de ATR (Refletância Total Atenuada). A Figura 28 mostra uma amostra de compósito sendo testada pelo FTIR-ATR. As amostras foram secas em estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 8 horas.

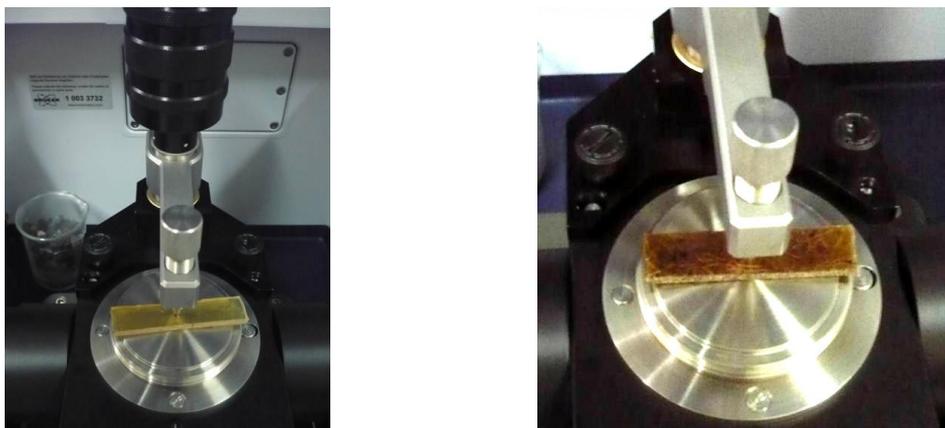


FIGURA 28 – OBTENÇÃO DE ESPECTROS DE FTIR-ATR DA MATRIZ E OS BIOCOMPOSITOS  
FONTE: A autora (2011)

### 3.2.4.6 Difração de raios X (DRX)

As análises de raios X foram realizadas em corpos dos compósitos com dimensões de 40 x 20 x 3 mm. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu modelo XRD 7000. As análises foram realizadas no intervalo de ângulos  $2\theta$  de  $2,5^\circ$  a  $60^\circ$ , operando com uma velocidade angular de varredura de  $1^\circ/\text{min}$ . Foi utilizada uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , em 40 kV/20 mA, do Laboratório de Ótica e Instrumentação de Raios X, do Departamento de Física da UFPR. As amostras foram secas em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 8 horas. A Figura 29 mostra o equipamento de raios X durante a análise de um compósito.

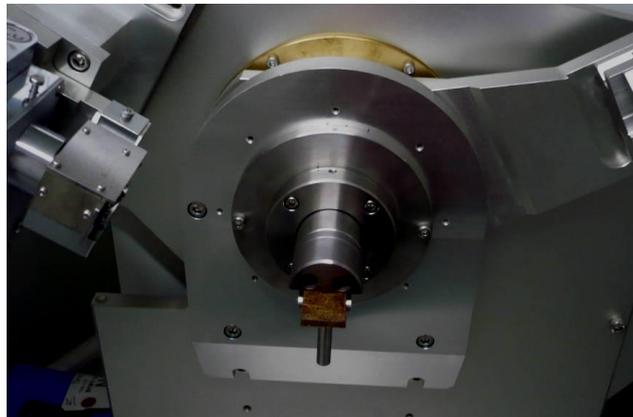


FIGURA 29 – OBTENÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X  
FONTE: A autora (2011)

### 3.2.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de compósitos foram fixadas com fita de cobre sobre o suporte metálico e metalizadas com uma camada de ouro em uma câmara de vácuo antes da observação. Nos compósitos foi observada a superfície de fratura dos corpos de prova após o ensaio de tração.

As amostras de amido termoplástico de mandioca (matriz, 10, 20, 30%) foram testadas no equipamento Philips XL-30 com feixes de 10 e 20 KV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do LACTEC-UFPR. As micrografias eletrônicas das amostras de amido de milho (matriz, 5%, 15% e 30) foram obtidas no microscópio JEOL modelo JSM- 6360 LV que pertence ao Centro de microscopia eletrônica (Setor de Ciências Biológicas) da UFPR utilizando feixe de 15 KV.

#### 3.2.4.8 Termogravimetria (TG) dos biocompósitos

A estabilidade térmica dos compósitos foi investigada pela análise termogravimétrica. As medidas foram realizadas de acordo com a norma ASTM E 1131, utilizando uma balança termogravimétrica Netzsch, modelo TG-209. As amostras foram aquecidas a partir de 20 °C, em atmosfera de nitrogênio (inerte), a uma taxa de 20 °C/min até 550 °C, para que o material orgânico fosse pirolisado. A seguir, foi introduzida uma atmosfera de oxigênio, com a mesma taxa de aquecimento elevando a temperatura até 800 °C, para promover a queima de qualquer material orgânico remanescente da pirólise. O fluxo de gás foi de 15 ml/min. As temperaturas em que a velocidade de decomposição da amostra é máxima ( $T_d$ ) foram obtidas através das curvas termogravimétricas derivadas (DTG).

#### 3.2.4.9 Análise termo-dinâmico mecânico (DMA)

Os ensaios de DMA para os compósitos de amido de mandioca e de milho em todas as composições foram realizados de acordo com a norma ASTM D 5026. As medidas foram realizadas em um analisador dinâmico-mecânico módulo tração, fabricante Netzsch, modelo 242m nas seguintes condições: frequência de 5 a 20 Hz; faixa de temperatura de -100 a 150 °C; taxa de aquecimento de 3 °C/min; fluxo de nitrogênio de 50 ml/min.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização das fibras de coco verde

As fibras de coco servem como reforço para os compósitos produzidos neste trabalho. A caracterização das propriedades das fibras de coco pode fornecer informação sobre as vantagens ou limitações que a matéria prima possui e isso acarreta em importantes aspectos nas propriedades finais do material. Assim, é importante a avaliação de propriedades tais como a composição química, resistência mecânica, morfologia, propriedades térmicas, etc.

A seguir será mostrada a caracterização das fibras de coco verde que serviram para reforçar os compósitos de amido termoplástico.

#### 4.1.1 Composição química básica

A comparação dos resultados da composição química básica da fibra de coco verde obtidos neste estudo com os resultados encontrados por outros autores é apresentada na tabela 5.

TABELA 5 – COMPARAÇÃO COMPOSIÇÃO QUÍMICA BÁSICA DA FIBRA DE COCO VERDE

<b>Componentes</b>	<b>Lomelí 2011 Nesta tese*</b>	<b>Van Dam <i>et al.</i> 2006</b>	<b>Ferraz 2011</b>	<b>Khalil <i>et al.</i>, 2006</b>	<b>Asasutjarit <i>et al.</i>, 2007</b>	<b>Salazar e Leão 2006</b>
Cinzas	1,2	2,6	1,2	2,4	2,8	1,3
Solubilidade em água quente	4,9	2,3	1,6		3,8	
Solubilidade em hidróxido de sódio	21,2		7,9		17,8	
Extrativos totais	5,8		4,8	6,4		2,3
Lignina	35,4	33,6	34,2	32,8	32,1	31,8
Celulose	ND	45,1		44,2		45,4

\* Média (%)

Em termos de teor de cinzas, a fibra de coco apresentou valores menores aos reportados por VAN DAM *et al.*, (2006), KHALIL *et al.*, (2006) e ASASUTJARIT *et al.*, (2007) e semelhantes aos encontrados por SALAZAR e LEÃO (2006) e FERRAZ

(2011). Em relação aos extrativos em água quente os valores foram maiores que os reportados por VAN DAM *et al.*, (2006), ASASUTJARIT *et al.*, (2007) e FERRAZ (2011).

A solubilidade em hidróxido de sódio foi alta (aproximadamente 21%) que pode estar relacionada à solubilização de ceras, extrativos e substâncias graxas encontradas na superfície da fibra de coco, reportadas por ROUTH *et al.*, (2000) e ROSA *et al.*, (2009). ASASUTJARIT *et al.*, (2007) reportaram a solubilidade em NaOH (1%) de 17,8 e este valor se aproxima do valor encontrado neste trabalho e é menor ao reportado por FERRAZ (2011). CARVALHO *et al.*, (2010) reportam que a fibra de coco está coberta por uma capa de substâncias tais como óleos, ceras e extrativos, que fazem parte da constituição natural das fibras lignocelulósicas.

Os resultados da porcentagem de lignina estão na faixa dos reportados pela literatura sobre estudos de fibra de coco. CORRADINI *et al.*, (2009), encontraram variação na composição química da lignina de 37,2 a 43,9%, na celulose de 31,5 a 37,4% entre vários cultivares de coco verde. Concluíram que as fibras de coco verde apresentam menor teor de celulose e maior teor de lignina que outras fibras como juta e sisal. Com relação ao ponto de maturação, determinado entre o período de 150 a 210 dias, os teores de lignina foram muito variáveis em plantas jovens, tendo seus valores mais estáveis na idade adulta, que foi determinado entre o período de 150 a 210 dias. ESMERALDO *et al.*, (2010) encontraram valores similares no conteúdo de lignina em estudos de fibra de coco de países como Brasil, Jamaica e Sri Lanka que se caracterizam por ter clima predominantemente tropical.

É importante mencionar que a caracterização química de uma fibra específica pode ser difícil devido ao fato que sua composição pode ser afetada por numerosos fatores tais como os naturais, das localidades de coleta, da idade, e mais (SATYANARAYANA e WYPYCH, 2007; VAN DAM *et al.*, 2006). A fibra de coco, da mesma forma que outros materiais fibrosos residuais mostram uma ampla variação na composição química. Os valores dependem da variedade genética, da espécie, de tipo de solo, das condições de crescimento e da maturidade do coco no momento de ser cortado (VAN DAM *et al.*, 2006).

Os aspectos químicos das fibras utilizadas para reforçar diversos tipos de matrizes podem ser muito relevantes para o desenho de novos materiais, por

exemplo, no preparo de compósitos reforçados com fibras naturais, a interface matriz-reforço é de grande importância. Para obter uma boa adesão e conseqüentemente, boas propriedades mecânicas, deve existir certa compatibilidade química entre a matriz polimérica e a fibra.

#### 4.1.2 Densidade aparente das fibras de coco

A densidade aparente da fibra de coco verde determinada pelo método do picnômetro foi de 1,2 g/cm<sup>3</sup>, entretanto, outros trabalhos citam valores diversos que variam desde 1,15 g/cm<sup>3</sup> (BISANDA e ANSELL, 1992), 1,25 g/cm<sup>3</sup> (ANDRE, 2006) a 1,31 g/cm<sup>3</sup> (VAN DAM *et al.*, 2006). MUNAWAR *et al.*, (2007) reportaram uma densidade de 0,87 g/cm<sup>2</sup>. Estes valores podem variar dependendo da espécie, do tempo de maturação do fruto e depende também do método de determinação da densidade.

O valor de densidade das fibras naturais é 40-55% menor que da fibra de vidro (2500 Kg/m<sup>3</sup>) e, portanto, se for possível a substituição da fibra de vidro pela fibra natural, o material pode ficar mais leve (SATYANARAYANA e WYPYCH, 2007).

#### 4.1.3 Diâmetro médio das fibras de coco

O diâmetro e comprimento das fibras naturais é um parâmetro relevante para o uso em diversas aplicações, e principalmente no caso dos compósitos.

As fibras de coco não têm o diâmetro uniforme ao longo da fibra. O diâmetro é maior em uma extremidade e diminui no outro extremo distal da fibra, conforme os resultados da Tabela 6.

TABELA 6 – RESULTADOS DIÂMETRO MÉDIO DAS FIBRAS DE COCO VERDE

Região	Fibra fina	Fibra grossa
Extremo (Desv. padrão)	321,1 (µm) (1,4)	513,7 (µm) (2,5)
Meio (Desv. padrão)	305,9 (µm) (1,4)	498,0 (µm) (4,6)
Extremo (Desv. padrão)	272,6 (µm) (2,5)	470,8 (µm) (5,9)

FONTE: A autora (2011)

O diâmetro é um parâmetro que apresenta muita variação de acordo com o citado por diversas pesquisas sobre a fibra de coco. GEETHAMMA *et al.*, (1996) reportaram uma variação no diâmetro da fibra de coco de 100 a 400 ( $\mu\text{m}$ ). Enquanto MUNAWAR *et al.*, (2007) reportaram valores de 55,6 a 197,6  $\mu\text{m}$  para esta característica.

JAFFERJEE *et al.*, (2003) afirmaram que a relação de aspecto (relação entre o comprimento e o diâmetro – L/D de uma fibra) deve ser a mais alta possível de forma que as fibras atuem como reforço de uma matriz. Isso significa que fibras de coco muito curtas não são apropriadas para usá-las em compósitos se o objetivo é o aumento de resistência à tração.

#### 4.1.4 Ensaio de tração das fibras de coco

A Tabela 7 mostra os resultados de resistência mecânica à tração das fibras de coco verde, pode ser observado que as fibras de diâmetro menor ( $0,25 \pm 0,02\text{mm}$ ) apresentaram maior valor de resistência a tração e maior módulo de elasticidade em comparação com a fibra de diâmetro maior ( $0,39 \pm 0,05\text{ mm}$ ).

TABELA 7 – RESULTADOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO VERDE

<b>Fibra</b>	<b>Diâmetro (mm)</b>	<b>Tensão máxima (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>MOE (Young) (MPa)</b>
Grossa	0,39	113,9	43,5	1166,8
(Desv. padrão)	0,05	12,6	7.3	271,7
Fina	0,25	158,5	41,2	1959,4
(Desv. padrão)	0.02	26.4	4.6	198,8

FONTE: A autora (2011)

Os valores de resistência à tração e módulo de elasticidade das fibras de coco verde foram maiores que os encontrados por CORRADINI *et al.*, (2009), em fibras de coco verde, encontrando variação entre vários cultivares nos valores de resistência na ruptura de 82-129 MPa e nos valores de MOE de 801-1600 MPa. Os valores determinados por SATYANARAYANA *et al.*, (2007) de resistência para fibras

de coco do Brasil foram de 2,5–4,5 GPa (Módulo de Young) e 13,7–41 MPa (Resistência a tração).

VAN DAM *et al.* (2006) citam valores de resistência á tração de diferentes variedades de coco das Filipinas de 75-140 MPa e 20-40% de alongamento.

TOMCZAK *et al.*, (2007) em seu estudo sobre a morfologia e propriedades de fibras de coco do Brasil, encontraram que ao aumentar o diâmetro da fibra de 0,040 mm a 0.40 mm, a resistência à tração diminuiu de 275 MPa para 50 MPa e o módulo de Young de 3,6 GPa para 1,2 GPa.

MUNAWAR *et al.*, (2007) encontrou também que as propriedades mecânicas das fibras mostram um aumento nas propriedades com a diminuição do diâmetro. Estes valores estão de acordo com os resultados desta pesquisa, onde os maiores valores de resistência foram obtidos com as fibras finas.

Na Figura 30 é apresentada a curva típica força-deslocamento obtida a partir do ensaio de resistência à tração da fibra de coco, onde pode ser observada sua característica inerente de baixa resistência e uma grande deformação. ESMERALDO *et al.*, (2010); BAKRI e EICHHORN (2010) e ALI (2010) também reportam este tipo de resposta em estudos de caracterização da fibra de coco como possível uso de reforço para compósitos.

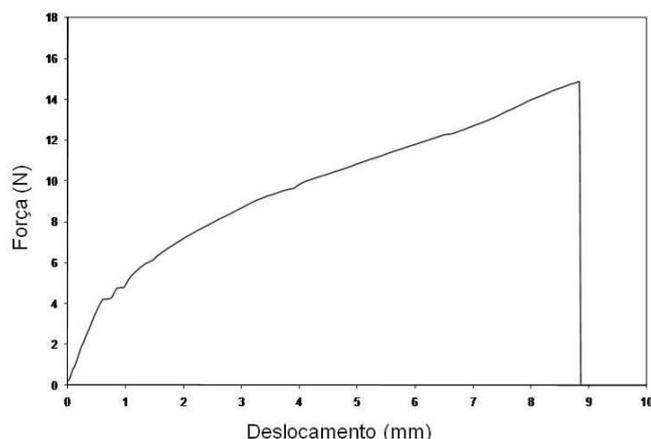


FIGURA 30 – CURVA TÍPICA DE ENSAIO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DE FIBRA DE COCO  
FONTE: A autora (2011)

As fibras naturais apresentam altas propriedades mecânicas por unidade de massa em relação a muitas fibras inorgânicas (YAO *et al.*, 2008). No caso de coco, as fibras apresentam uma alta elongação na ruptura, isso é um fator importante em

aplicações que envolvem repetidos esforços de tensão, flexão e relaxação (SATYANARAYANA e WYPYCH, 2007).

De acordo com SANTOS *et al.*, (2009) e MUNAWAR *et al.*, (2007) a fibra de coco apresenta propriedades de desempenho menores que outras fibras tais como sisal, juta, abacaxi e outras fibras. Isso pode ser devido a vários fatores tais como a composição química (baixa proporção de celulose e alto conteúdo de lignina) e à grande variação no diâmetro das fibras. Porém, apesar da fragilidade das fibras de coco, este é um material barato, com alta durabilidade ao ataque de microrganismos e alta porcentagem de deformação na sollicitação durante o ensaio de tração. Assim, a fibra de coco é considerada como material atrativo para reforçar compostos termoplásticos.

#### 4.1.5 Microscopia óptica (MO) das fibras de coco

Na Figura 31 (a) e 31 (b) são mostradas os elementos celulares dissociados do macerado de fibra de coco, com fibras de diferente diâmetro e comprimento.

As fibras de coco são compostas de células individuais que são comumente referidas como fibras 'ultimate', reportadas por VAN DAM *et al.*, (2006); JOHN e ANANDJIWALA (2008). Segundo REDDY e YANG (2005) as variações nas dimensões das células individuais ou "ultimate" dependem da espécie, maturidade, local de crescimento e as condições de cultivo.

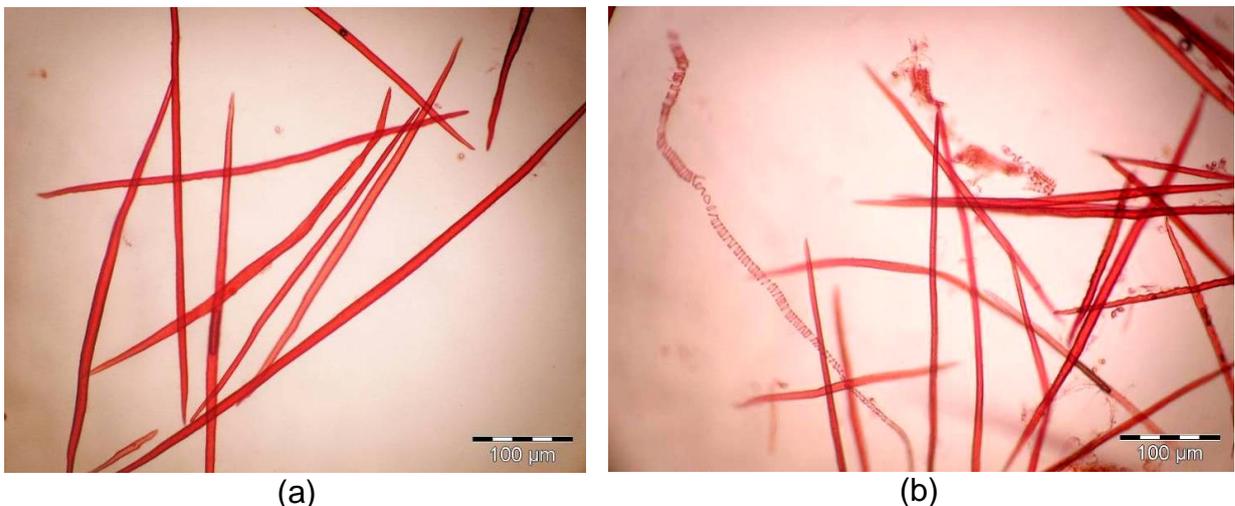


FIGURA 31 – MACERADO DE FIBRAS INDIVIDUAIS  
FONTE: A autora (2011)

As dimensões das destas fibras individuais são apresentadas na Tabela 8. De acordo aos resultados as fibras apresentam diferentes comprimentos, com paredes finas e diâmetro de lúmen largo.

TABELA 8 – DIMENSÕES DAS FIBRAS INDIVIDUAIS

	Comprimento ( $\mu\text{m}$ )	Espessura da parede ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro do lúmen ( $\mu\text{m}$ )
Média	942,5	3,5	11,7
Desvio Padrão	145,9	0,4	2,2
CV (%)	15,4	13,3	18,7
Valor máximo	1177,3	4,5	16,3
Valor mínimo	681,8	2,6	8,1

FONTE: A autora (2011)

MUNAWAR *et al.*, (2007) encontraram variação na espessura de parede e no diâmetro de lúmen de 1–5  $\mu\text{m}$  e 0,1–18  $\mu\text{m}$ , respectivamente. De acordo com estes autores as diferenças de dessas células unitárias têm influência na densidade e nas propriedades mecânicas das fibras.

VAN DAM *et al.*, (2006) no estudo das propriedades morfológicas de fibras de coco de diferentes culturas encontraram valores de espessura de parede celular de 2,97-4,02 e de diâmetro de lúme de 18,48-20,68  $\mu\text{m}$  e para o comprimento de 690 até 1060  $\mu\text{m}$ , resultados muito parecidos aos encontrados neste trabalho. A Figura 32 representa a variação no comprimento que apresentam as fibras individuais que compõem a fibra de coco.

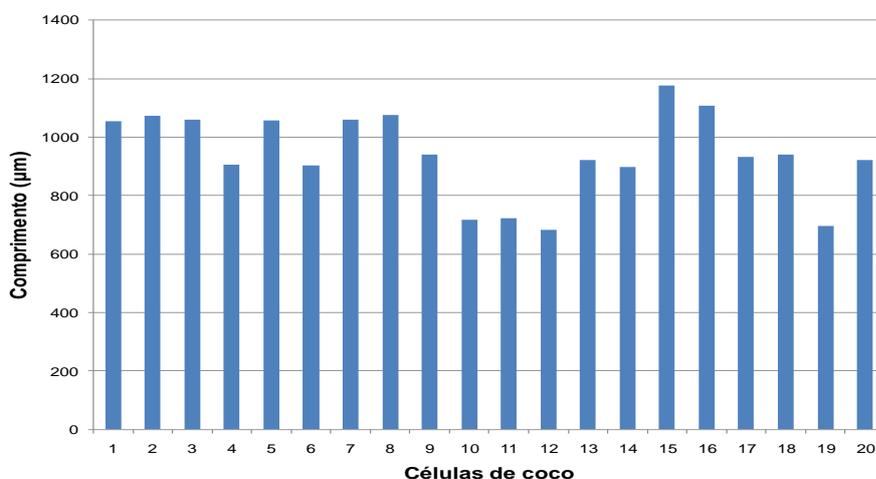


FIGURA 32 – VARIAÇÃO NO COMPRIMENTO DAS CÉLULAS INDIVIDUAIS QUE CONFÓRMAM A FIBRA DE COCO  
FONTE: A autora (2011)

Normalmente as células individuais são muito pequenas para serem usadas para aplicações têxteis, no entanto podem ser usadas para fabricar papel ou algum outro uso similar (REDDY e YANG (2005).

Segundo STERN (1957); VAN DAM *et al.*, (2006); JOHN e ANANDJIWALA (2008), MAHATO *et al.*, (2009) e BAKRI e EICHHORN (2010) as estruturas helicoidais ou espirais, observadas no corte transversal de fibras de coco por microscopia eletrônica de varredura (MEV) afetam a extensibilidade (resiliência) e as propriedades elásticas da fibra. Nesta pesquisa com a técnica do macerado das fibras de coco foi possível visualizar com microscopia óptica os elementos espiralados de celulose de forma separada das fibras individuais (Figura 33).



FIGURA 33 – DETALHE DOS ELEMENTOS EM ESPIRAL DE CELULOSE PRESENTES NAS FIBRAS DE COCO  
FONTE: A autora (2011)

Entretanto, JAFFERJEE *et al.*, (2003) afirmam que o efeito elástico destes elementos de celulose pode ser reduzido quando a fibra é totalmente incorporada em uma matriz polimérica. Isso deve ser levado em conta durante o processamento da fibra em um compósito.

#### 4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de coco

A Figura 34 (a e b) mostra as estruturas globulares típicas (drusas) que aparecem ao longo da superfície da fibra. A Figura 34 (b) mostra os detalhes destas drusas.

CARVALHO *et al.*, (2010) mencionam que nestas estruturas são depositadas ceras, óleos e outras substâncias. As drusas se encontram na superfície da fibra dispostas em intervalos regulares e foram reportadas também por CALADO *et al.*, (2000), ROUT *et al.*, (2000), MONTEIRO *et al.*, (2008), ROSA *et al.*, (2009) e BRIGIDA *et al.*, (2010).

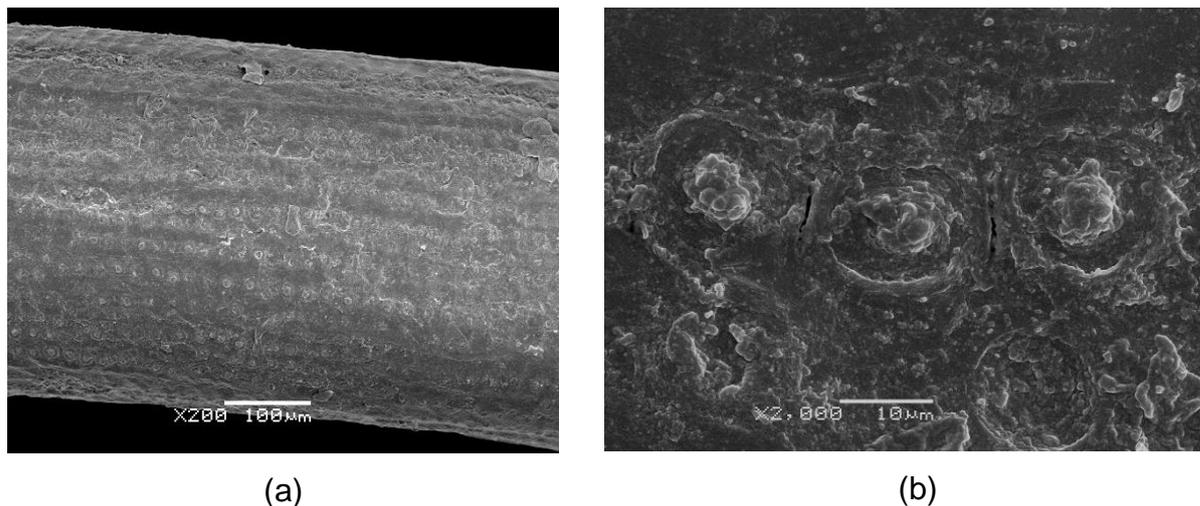


FIGURA 34 – SUPERFÍCIE DA FIBRA DE COCO MOSTRANDO AS DRUSAS  
FONTE: A autora (2011)

CORRADINI *et al.*, (2009) mencionam que quando se utiliza a fibra de coco para reforçar compósitos, esta rugosidade apresentada ao longo da superfície da fibra pode agir como regiões de ancoramento, aumentando a área de contato melhorando a interface entre a fibra e a matriz, contribuindo no aumento da resistência mecânica do compósito.

MONTEIRO *et al.*, (2008) mencionam a presença de cálcio e de sílica, pode ser devida aos diferentes tipos de solo onde as plantas de coco são cultivadas. KHALIL *et al.*, (2006) através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

comprovaram que a parede celular da fibra de coco é composta de parede primária (P) e secundária (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, e S<sub>3</sub>).

A Figura 35 (a e b) e a Figura 36 mostram o corte transversal de uma fibra de coco onde se observam as diferentes formas das células que a compõe, desde poligonais até arredondadas. Também se visualiza que as fibras individuais têm diferentes diâmetros de lúmen.

A fibra de coco tem como característica uma lacuna na parte central como pode ser visualizado nas figuras 35 (a) e 36. Isto também foi reportado por KHALIL *et al.*, (2006); JOHN e ANANDJIWALA (2008) e TOMCZAK *et al.*, (2007). A lacuna e o grande diâmetro das fibras individuais colaboram para que a fibra de coco apresente baixa densidade e uma elevada compressibilidade sem deformação quando se aplica pressão (VAN DAM *et al.*, 2006). Quando se adiciona fibra de coco a uma matriz polimérica, ocorre uma diminuição da densidade final do compósito.

As fibras individuais que compõem a fibra de coco têm grandes espaços vazios (lúme). Para obter um compósito eficaz, esses vazios devem ser devidamente impregnados com a matriz polimérica (JAFFERJEE *et al.*, (2003).

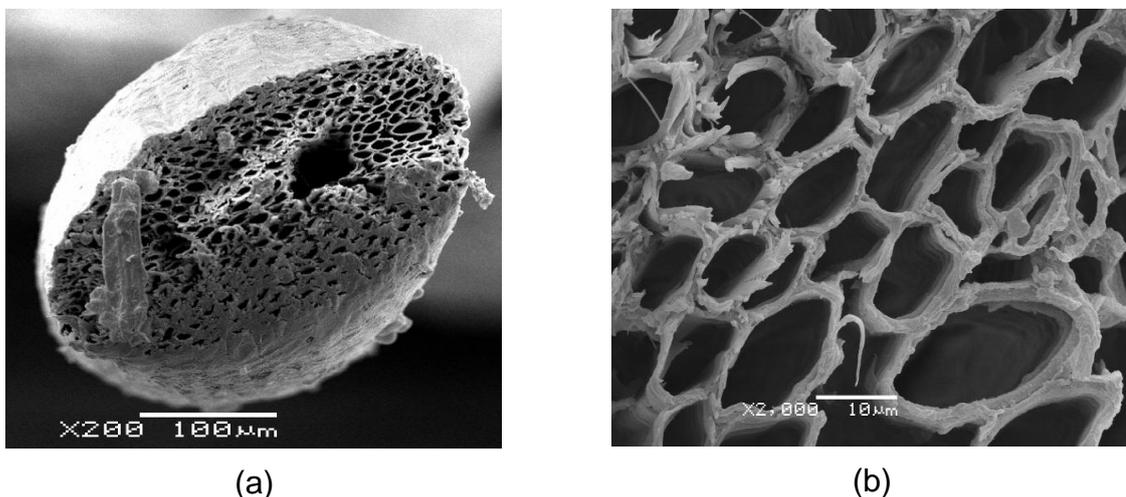


FIGURA 35 – MEV DE CORTE TRANSVERSAL DA FIBRA DE COCO MOSTRANDO A PAREDE CELULAR DAS FIBRAS ULTIMATE  
FONTE: A autora (2011)

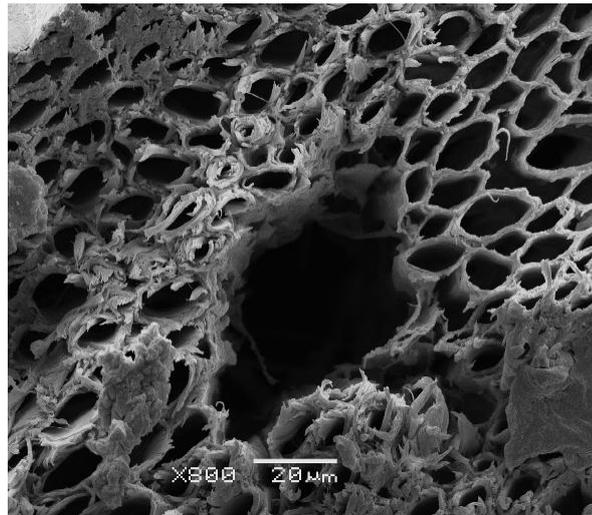


FIGURA 36 – DETALHE DA LACUNA NA FIBRA DE COCO  
FONTE: A autora (2011)

A figura 37 (a, b, e c) mostra o corte longitudinal da fibra de coco onde pode ser observado os elementos espiralados de celulose. Raramente esta característica da fibra tem sido observada no corte longitudinal e geralmente tem sido reportada no corte transversal de fibras avaliadas em ensaio de tração por VAN DAM, *et al.*, 2006; BAKRI e EICHHORN (2010). Estes elementos espiralados de celulose permitem uma grande deformação como foi comprovado nos ensaios de tração.

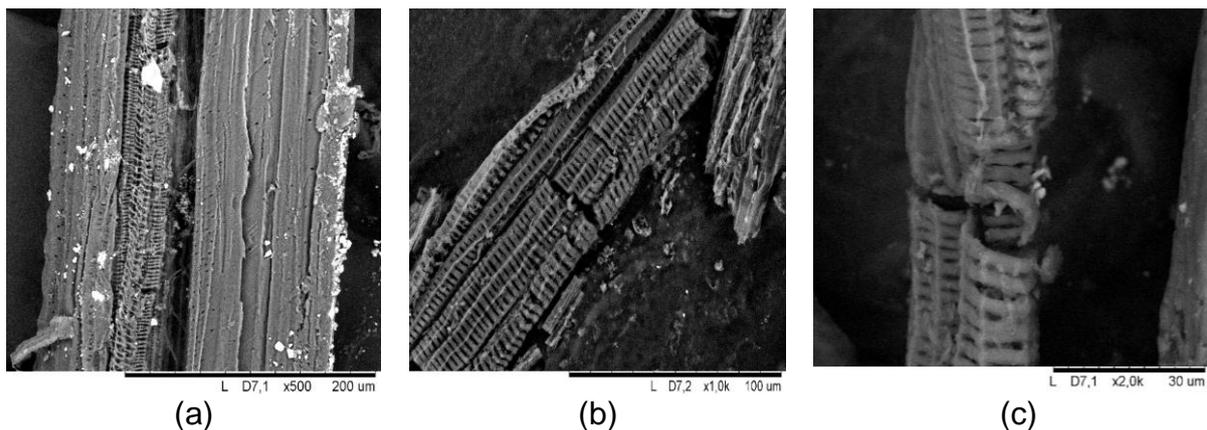


FIGURA 37 – MEV DA FIBRA DE COCO EM CORTE LONGITUDINAL  
MOSTRANDO OS ELEMENTOS EM ESPIRAL DE CELULOSE  
FONTE: A autora (2011)

#### 4.1.7 Análise termogravimétrica (TG-DTG) das fibras de coco

Na Figura 38 é apresentada a curva termogravimétrica (TG) e curva derivada (DTG) para a fibra de coco verde.

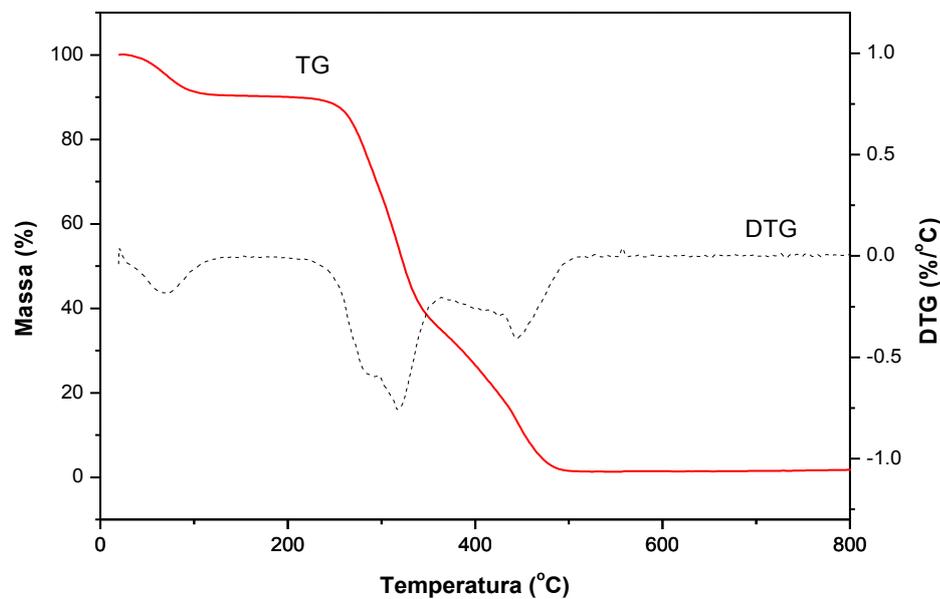


FIGURA 38 – TG E DTG DE FIBRA DE COCO VERDE  
 FONTE: A autora (2011)

O termograma mostra que em cada região de temperatura existe uma perda de massa associada aos constituintes do material lignocelulósico. As curvas TG/DTG apresentam três eventos térmicos. O primeiro, ocorre na faixa de 20-150°C é atribuído à perda de água reportado por BISMARCK *et al.*, (2001) e; ROSA *et al.*, (2009). Segundo TOMCZAK *et al.*, (2007) segue um duplo evento térmico, que representa o processo de decomposição dos principais constituintes da fibra. A degradação da fibra de coco começa por volta de 200°C com a decomposição das hemiceluloses (200 e 260°C) que devido à sua natureza amorfa é a primeira em degradar-se (YAO *et al.*, 2008). A faixa de temperatura entre 240-350°C está relacionada à decomposição da celulose e finalmente, a degradação da lignina acontece em uma faixa de temperatura entre 280 a 500°C. Estes resultados são reportados com leves diferenças de temperatura por TOMCZAK *et al.*, (2007), SANTOS *et al.*, (2009) e por CORRADINI *et al.*, (2009) no estudo das propriedades térmicas da fibra de frutos de vários cultivares de coco verde.

A curva DTG exibe um pico em torno de 289 °C que é relacionado à degradação da hemicelulose e um pico bem definido em torno de 316 °C devido à decomposição térmica de celulose. Outro pico aparece em torno de 443 °C devido à degradação da lignina. Segundo CORRADINI *et al.*, (2009), às vezes é difícil separar claramente cada evento térmico devido à complexidade das reações que acontecem durante o processo de degradação.

Os resultados de perda de peso em análises termogravimétricas, podem variar de acordo com as condições utilizadas. Por exemplo, TOMCZAK, *et al.*, (2007) obtiveram resultados de perda diferentes em análises de fibra de coco verde realizados em atmosfera de nitrogênio comparados com a atmosfera de oxigênio.

A partir das curvas TG e DTG foi elaborada a Tabela 9 que mostra as perdas de massa da fibra de coco.

TABELA 9 – PERDAS DE MASSA DA FIBRA DE COCO

Faixas de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
0-150	9,74
200-360	54,60
400-700	34,17

FONTE: A autora (2011)

#### 4.1.8 Caracterização por Infravermelho (FTIR) da fibra de coco

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas mais usadas para a caracterização química das fibras naturais, permite identificar grupos funcionais e moléculas presentes em uma amostra.

A Figura 39 mostra o espectro FTIR da fibra de coco verde. A absorção de bandas no espectro são as típicas reportadas na literatura para o material lignocelulósico, constituído por celulose, hemicelulose e lignina. A banda em 3440  $\text{cm}^{-1}$  é associada à vibração do estiramento nas uniões hidroxilas da celulose nos carbonos, 2, 3 e 6 da glicose (ESMERALDO *et al.*, 2010). MOHATO *et al.*, (2009) e BRÍGIDA *et al.*, (2010) reportam as bandas características da hemicelulose ao redor de 1728  $\text{cm}^{-1}$ . SATYANARAYANA *et al.*, 2007 reporta bandas de celulose estrutural

na faixa de  $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . A banda correspondente à presença de anéis aromáticos da lignina foi reportado por MOHATO *et al.*, (2009) em  $1508\text{ cm}^{-1}$ .

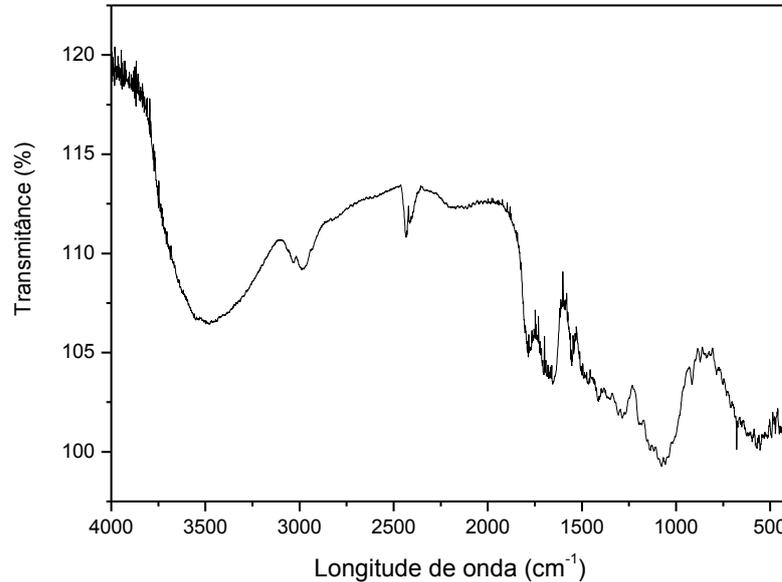


FIGURA 39 – ESPECTRO FTIR DA FIBRA DE COCO  
FONTE: A autora (2011)

A tabela 10 apresenta as principais bandas no infravermelho da fibra de coco verde.

TABELA 10 – IDENTIFICAÇÃO DOS GRUPOS VIBRACIONAIS RELATIVOS ÀS BANDAS DETECTADAS NO ESPECTRO NA REGIAO DO INFRAVERMELHO DA FIBRA DE COCO VERDE

Numero de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional
3413-3444	deformação axial simétrica das hidroxilas em ligação hidrogênio intra- e intermolecular O-H
2993	Estiramento assimétrico e antisimétrico do grupo -CH <sub>2</sub>
1735	Estiramento da carbonila e acetila C=O
1602	Banda atribuída à vibração molecular de moléculas da água absorvida
1267	Deformação axial assimétrica referente ao anel glicosídico das cadeias poliméricas -C-O-C-

#### 4.1.9 Difração de raios X da fibra de coco

O espectro de difração de raios X obtido para a fibra de coco verde é apresentado na Figura 40.

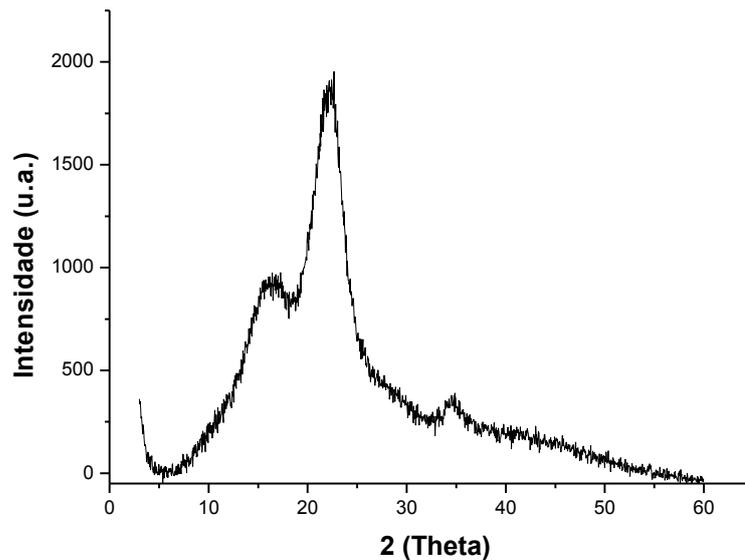


Figura 40 – DIFRATOGRAMA DA FIBRA DE COCO VERDE  
 FONTE: A autora (2011)

Observam-se os picos agudos atribuídos ao espalhamento das regiões cristalinas (altamente ordenadas) e o espalhamento mais difuso das regiões amorfas (desordenadas) de acordo ao reportado por FENGEL e WEGNER, (1989). Segundo TANOBE, (2003) estas regiões não possuem fronteiras bem definidas mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado mais desordenado ou amorfo. Os picos máximos que se observam são produzidos por flexões específicas das regiões cristalinas e correspondem aos picos centrados nos ângulos de difração ( $2\theta$  ou ângulo de Bragg) de 16,19; 22,14 e 34,73 graus. Estes resultados são semelhantes aos de CARVALHO *et al.*, (2010) que reportaram picos de difração de  $2\theta = 16,15^\circ$  e  $2\theta = 22,01^\circ$  para fibra de coco sem tratamento.

O difractograma mostra o arranjo característico que apresentam outras fibras lignocelulósicas para celulose nativa ou tipo I, estrutura reportada em fibras de bagaço de cana por GUIMARÃES *et al.*, (2009).

O índice de cristalinidade calculado pela fórmula de acordo ao ítem 3.2.1.9 foi de 47,8%. TOMCZAK, *et al.*, (2007) reportou índice de cristalinidade com a mesma fórmula de 40%, já, RAZERA *et al.*, 2002 reportou um valor para de 44%.

Os resultados dos índices de cristalinidade na fibra de coco podem variar dependendo das condições de realização dos espectros e da fórmula utilizada para

o calculo. Por exemplo, CARVALHO *et al.*, (2010) utilizando outra fórmula, reporta um índice de cristalinidade para a fibra de coco de 29,93%.

## 4.2 Caracterização dos amidos de milho e mandioca

### 4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura dos amidos

A Figura 41 (a e b) mostra as fotos obtidas por MEV dos grãos de amido de mandioca com forma mais arredondada em comparação com os grãos do amido de milho que exibem uma forma poliédrica e irregular (Figura 42 (a e b)).

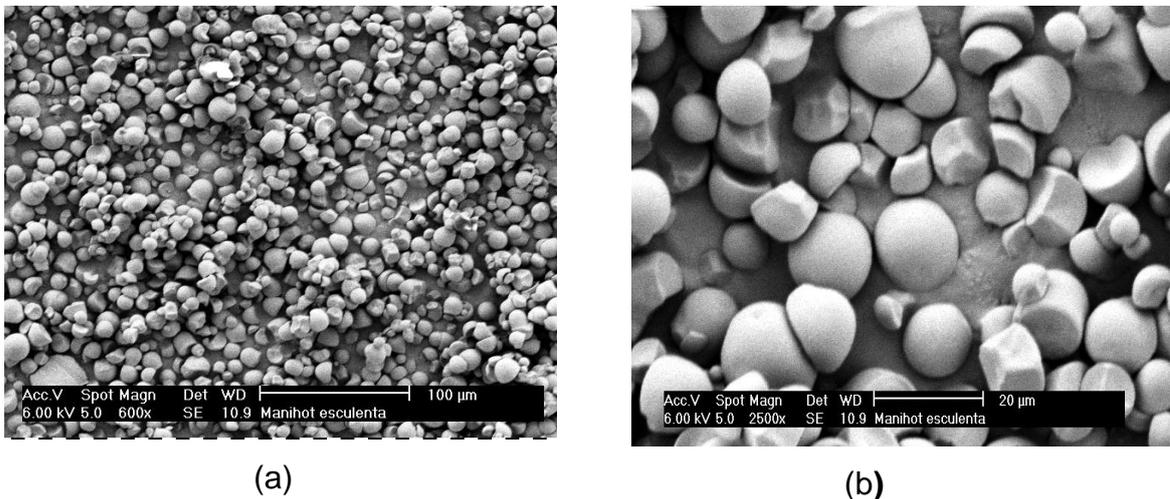


FIGURA 41 – MEV DOS GRÃOS DE AMIDO DE MANDIOCA  
FONTE: A autora (2011)

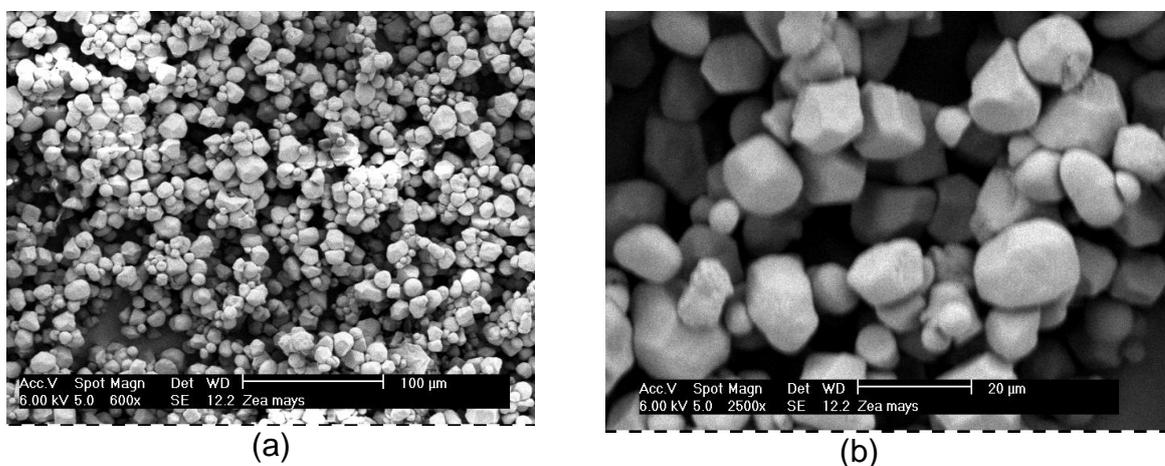


FIGURA 42 – MEV DOS GRÃOS DE AMIDO DE MILHO  
FONTE: A autora (2011)

As características físicas dos grânulos de amido (forma e o tamanho) variam de acordo com a fonte botânica, assim como, do genótipo e do método de produção. A morfologia dos grãos de amido depende da bioquímica do cloroplasto e da fisiologia da planta (SINGH *et al.*, 2003). Por exemplo, os grãos de amido de batata, milho, mandioca, aveia, trigo mostram diferenças significativas em tamanho e forma quando são observados no MEV.

Grânulos de milho apresentam forma poliédrica e diâmetros na faixa de 3,0 a 23,0 $\mu$ m. Os grânulos de amido de mandioca são também bastante citados na literatura, com formato arredondado ou oval e tamanho na faixa de 4,0 a 35,0 $\mu$ m. (CEREDA, 2001; DAIUTO e CEREDA, 2006; YUAN *et al.*, (2007).

TESTER *et al.*, (2004) reportam tamanhos de 2-30 $\mu$ m para o grão de amido de milho e 5-45 $\mu$ m para o grânulo de amido de mandioca.

De acordo com MEDINA e SALAS (2007), o tamanho e natureza dos grânulos são fatores importantes e têm influência determinante na processabilidade do amido como termoplástico. As características morfológicas dependem do manuseio e latitudes de cultivo. A morfologia, natureza e a estrutura do grânulo afetam a solubilidade (no meio plastificante) e o poder de inchamento granular que finalmente facilita a liberação das cadeias poliméricas para a formação de uma matriz ou fase amorfa contínua.

O tamanho e a forma dos grânulos de amido estão entre os fatores de importância na determinação de usos potenciais de amidos. Uma das aplicações, na qual o tamanho dos grânulos é importante é a produção de filmes plásticos biodegradáveis e de papéis para fax (LEONEL, (2007).

A granulometria por si só, não parece ter um forte efeito sobre o desempenho do amido. No entanto, acredita-se ser um fator importante que contribui, por exemplo, com a temperatura e rapidez com que um amido é gelatinizado. O amido de arroz e de mandioca, por exemplo, têm conteúdo de amilose no mesmo intervalo, mas grânulos de amido de mandioca são muito maiores e, como resultado incham mais facilmente. Quanto maior o grânulo, menor é a ligação molecular e assim os grânulos incham mais rápido.

De acordo com LEONEL (2007) as propriedades térmicas de amidos estão estreitamente relacionadas com o tamanho e a distribuição de tamanho dos grânulos de amido.

#### 4.2.2 Cristalinidade dos amidos (Raios X)

O amido possui estruturas polimórficas cristalinas específicas que são estudadas por raios X (DAMAGER *et al.*, 2010).

A Figura 43 mostra o difratograma obtido para o amido de milho (Amidex-3001). Os principais picos de difração indicam que o amido de milho apresenta padrão de difração tipo-A, característicos dos cereais. De acordo com BENINCA *et al.*, (2008) os picos predominantes para os amidos típicos de cereais (tipo-A) são um duplete em  $2\theta$  a  $18^\circ$  e um único pico ocorrendo em torno de  $23^\circ$ . Observam-se cinco picos de difração em  $2\theta$  iguais a  $15,2^\circ$ ,  $17,2^\circ$ ,  $18,1^\circ$ ,  $19,9^\circ$ ,  $23,0^\circ$ ,  $26,2^\circ$ . Estes valores coincidem com os reportados por GUIMARAES *et al.*, (2009), para o mesmo tipo de amido (Amidex-3001). De acordo com MESTRES (1996), LIN e TUNG (2009) os amidos tipo-A apresentam quatro principais picos de intensidade de difração em ângulos  $2\theta$ ) a  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18^\circ$  e  $23^\circ$ .

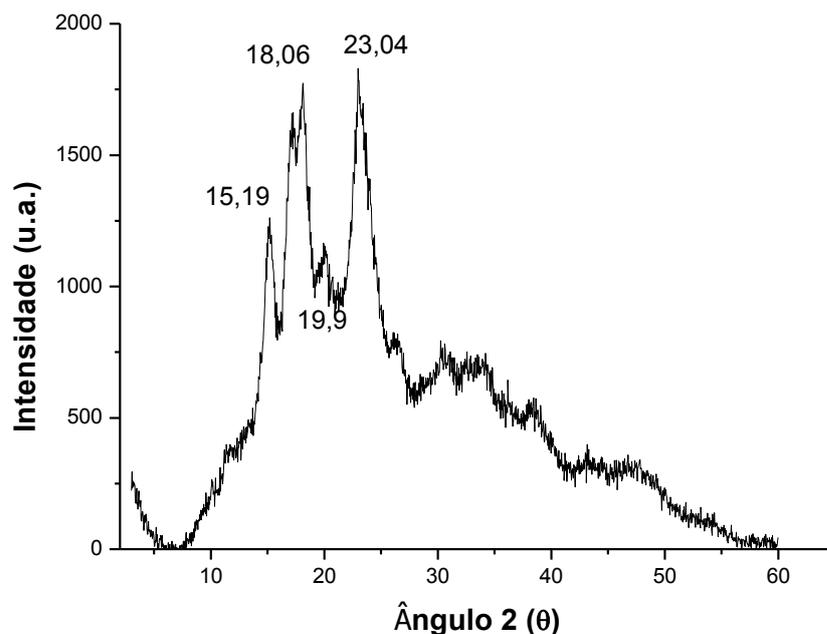


FIGURA 43 – DIFRATOGRAMA DO AMIDO DE MILHO  
FONTE: A autora (2011)

O índice de cristalinidade é um parâmetro importante a ser considerado porque tem influência nas propriedades físicas, mecânicas, químicas e tecnológicas do amido. (LOPEZ-RUBIO *et al.*, 2008).

A cristalinidade do amido foi inicialmente calculada com metodologias semelhantes para o cálculo da cristalinidade da celulose (LOPEZ-RUBIO *et al.*, 2008). Estes métodos são baseados no conceito de duas fases, que pressupõe domínios cristalinos relativamente perfeitos (cristalitos) intercalados dentro de regiões menos organizadas ou amorfas.

Na Figura 44 é mostrado o difratograma de raios X obtido para o amido de mandioca. Observam-se os principais picos de difração nos ângulos  $2\theta$  em  $15,2^\circ$ ,  $17,2^\circ$ ,  $18,1^\circ$ ,  $20,1^\circ$ ,  $23,1^\circ$ . Estes valores, de acordo com KAWABATA *et al.*, (1984) e SCHLEMMER (2007) correspondem a um padrão de cristalinidade Tipo A-B, também denominada como  $C_A$  (C na proximidade da A) tendo uma cristalinidade de 90% do tipo-A e 10% do tipo-B. Resultados similares foram reportados por ZOBEL (1988), BILIADERIS (1992), LACERDA (2006) e PEREZ *et al.*, (2009).

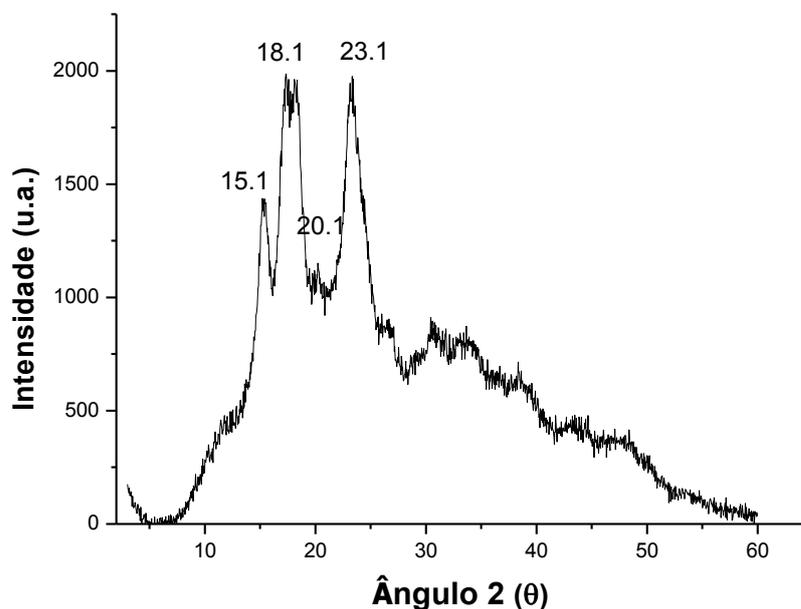


FIGURA 44 – DIFRATOGRAMA DO AMIDO DE MANDIOCA  
FONTE: A autora (2011)

TEXEIRA *et al.*, (2005) reportaram os picos de difração nos ângulos  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18^\circ$ ,  $22-23^\circ$  e  $26,9^\circ$  para o amido de mandioca. YUAN *et al.*, (2007) reportaram os

picos de difração de raios X e a intensidade para o amido de mandioca em  $2(\theta)$  igual a  $15,2^\circ$  (forte),  $17,4^\circ$  (forte),  $20^\circ$  (fraco),  $23,3^\circ$  (forte) e  $26,2^\circ$  (fraco).

O grau de cristalinidade dos amidos foi calculado de acordo com o descrito no item 3.2.1.9, sendo que foi encontrado para o amido de mandioca um grau de cristalinidade de 27,3% e para o amido de milho de 28,7%. Dados reportados por SRICHUWONG *et al.*, (2005) para amido de milho foram na faixa entre 31-37% e para mandioca de 27,8%. AVÉROUS e HALLEY (2009) reportaram porcentagem de cristalinidade de 39% para o amido de milho. NUWAMANYA *et al.*, (2010) reporta uma variação de 28,8 a 37,4 em diversas variedades de amido de mandioca.

Segundo ZOBEL (1988), os principais fatores que determinam as propriedades do amido são as estruturas cristalinas e amorfas não cristalinas do amido e a relação entre elas. A proporção entre amilose e amilopectina é variável com a espécie, o que irá conferir diferentes características específicas para a cada tipo de amido (CEREDA *et al.*, 2001).

#### 4.2.3 Termogravimetria (TG) dos amidos

A Figura 45 e Figura 46 mostram as curvas TG/DTG dos amidos de mandioca e milho, respectivamente. As curvas mostram as perdas de massa em três etapas e os eventos térmicos correspondentes a essas perdas. Os dois amidos apresentam perfis TG/DTG muito similares.

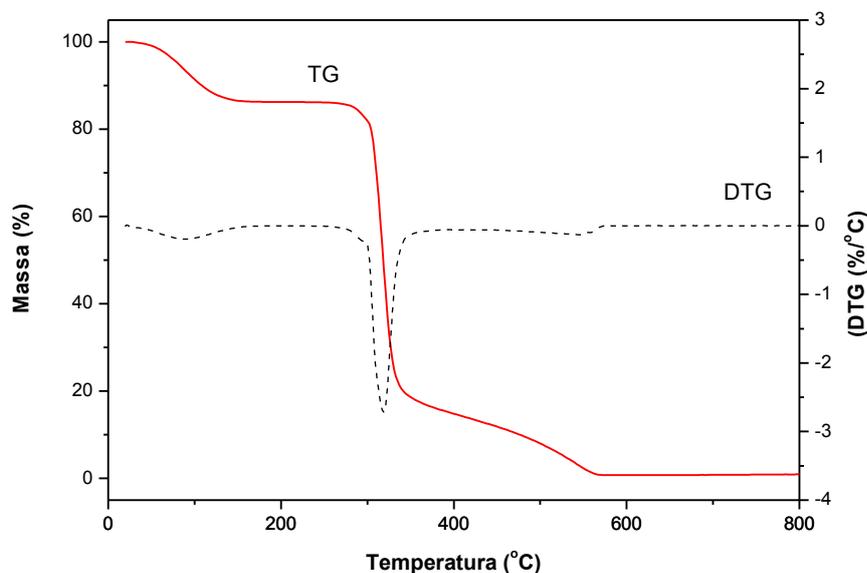


FIGURA 45 – TG/DTG AMIDO DE MANDIOCA  
FONTE: A autora (2011)

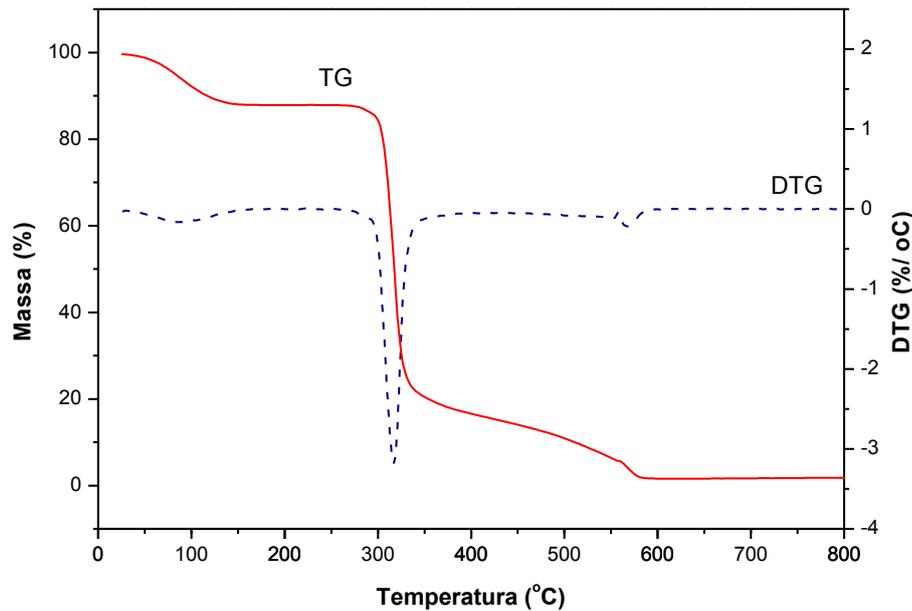


FIGURA 46 – TG/DTG AMIDO DE MILHO  
 FONTE: A autora (2011)

A análise para o amido de mandioca mostrou uma perda de 13,73% e para o amido de milho de 11,71% devido à desidratação associada a um pico endotérmico em torno dos 100°C. BENINCA *et al.*, (2008) reporta a desidratação para o amido de milho entre 30 e 116°C. MANO *et al.*, 2003 reporta para o amido de milho a perda de água em torno de 70°C. A porcentagem de perda de peso nesta fase depende do conteúdo de umidade do amido. De acordo a LIU *et al.*, (2009) a temperatura inicial de desidratação do amido não afeta o início da temperatura de decomposição, porque toda a água se evapora antes.

Segundo AGGARWAL e DOLLIMORE (1998), o tratamento térmico em amidos normalmente leva à sua despolimerização quando a temperatura aplicada excede 300 °C. De acordo a RAPHAEL (2006) o amido puro se degrada a 307 °C. ZHANG *et al.*, (2002) reportaram que o início das reações térmicas de degradação do amido são ao redor de 300°C.

De acordo com as Figuras 45 e 46, a decomposição térmica do amido acontece em duas etapas na faixa de 320 e 560°C para o amido de mandioca e na faixa de 320 e 580°C para o amido de milho. O pico de degradação do amido aparece na derivada (DTG) em aproximadamente 320 °C. Segundo MANO *et al.*,

(2003) existe diferença na velocidade de degradação da amilopectina e amilose. Ó provável que a amilose comece a degradar primeiro devido a sua natureza linear.

A perda de massa total (%) para o amido de mandioca e milho foi de 99,21% e 97,89% respectivamente. Os valores de  $T_{\text{onset}}$  (temperatura de início de degradação térmica) foram 301 °C para o amido de milho e 298°C °C para o amido de mandioca. Os valores dos picos DTG foram de 316,9 °C e 318,6 °C para o amido de milho e mandioca respectivamente.

AGGARWAL e DOLLIMORE (1998), LACERDA (2006), Da RÓZ (2004) reportam que à temperaturas acima dos 300 °C, a despolimerização das macromoléculas levam à formação de levoglucosana, furfural, produtos de baixo peso molecular, enfim, produtos carbonáceos (cinzas).

A Tabela 11 apresenta as perdas de massa e os intervalos de temperatura de desidratação e degradação dos amidos de mandioca e milho. A tabela mostra que as temperaturas de decomposição dos amidos são muito próximas.

TABELA 11 – PERDAS DE MASSA E INTERVALOS DE TEMPERATURA DE DESHIDRATAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO DOS AMIDOS DE MANDIOCA E MILHO

Amido	Desidratação		Decomposições			
	$\Delta T_1$ (° C)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta T_2$ (° C)	$\Delta m_2$ (%)	$\Delta T_3$ (° C)	$\Delta m_3$ (%)
Mandioca	40-120	13,73	310-350	71,45	350-600	14,0
Milho	50-110	11,71	320-354	70,89	354-600	15,29

FONTE: A autora (2011)

#### 4.2.4 Espectroscopia na absorção no infravermelho (FTIR) dos amidos

A espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada amplamente para pesquisar as possíveis mudanças na estrutura do amido a nível molecular (MANO *et al.*, 2003; RAPHAEL, 2006; KUHNEN *et al.*, 2010).

A Figura 47 mostra o espectro no infravermelho do amido de mandioca e do amido de milho nativo. Em os dois amidos pode ser observada uma banda larga entre 3000 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento dos grupos hidroxila O-H que

participam de formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares reportadas por AVILÉS, (2006).

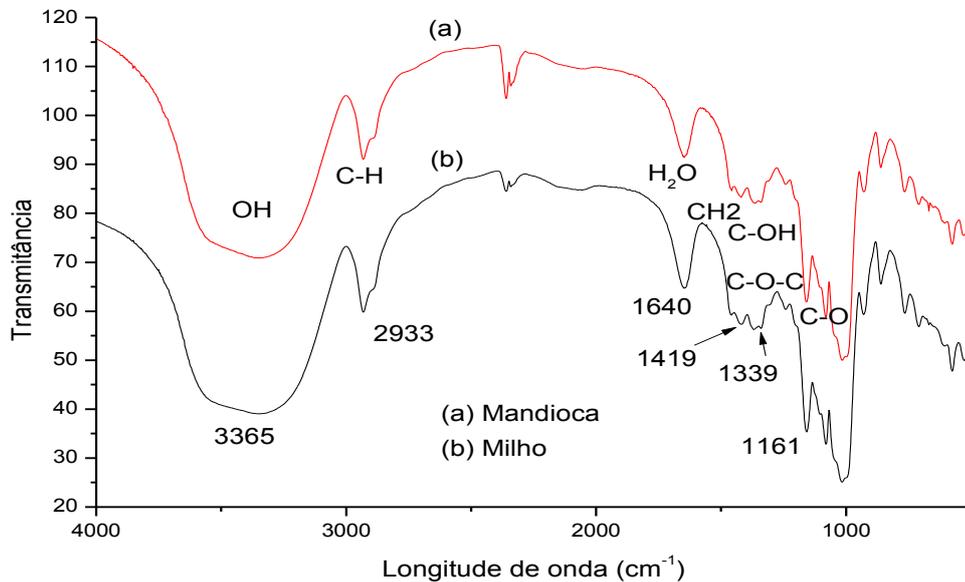


FIGURA 47 – ESPECTRO FTIR DO AMIDO DE MANDIOCA E AMIDO DE MILHO  
FONTE: A autora (2011)

As bandas entre os picos 2883 e 2993  $\text{cm}^{-1}$  são referente ao estiramento assimétrico C-H do grupo metila; em 1635  $\text{cm}^{-1}$  aparece uma banda referente à água na amostra. A banda de 1325 a 1462  $\text{cm}^{-1}$  pertence à deformação angular da ligação C-H; de 950 a 1153  $\text{cm}^{-1}$  aparecem os estiramentos de álcoois secundários e primários e de éteres C-O-C presentes nas cadeias poliméricas do amido. (KAEWTATIP e TANRATTANAKUL, 2008).

As informações nos picos entre 990 e 1060  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à vibração O-C no carbono 1 e 5 do oxigênio do anel cíclico da glicose (DEMIATE *et al.*, 2000, HUANG *et al.*, 2006). Segundo SMITS *et al.* (1998) e SHI *et al.*, (2007) a banda em 1047  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à parte ordenada ou cristalina do amido e a banda em 1022  $\text{cm}^{-1}$  é característica da parte amorfa ou desordenada, enquanto o pico a 995  $\text{cm}^{-1}$  é relacionado à união intramolecular do hidrogênio de grupo hidroxila no C<sub>6</sub>, sensível à água. De acordo com AVILÉS (2006) estes picos característicos de polissacarídeos são atribuídos à deformações de tensão de C-O-C e de flexão de O-H.

### 4.3 Caracterização dos biocompósitos

#### 4.3.1 Microscopia óptica dos biocompósitos

Na Figura 48 são mostradas as micrografias dos biocompósitos de milho e mandioca com 5, 15 e 30% de fibra, obtidas com microscópio estereoscópico.

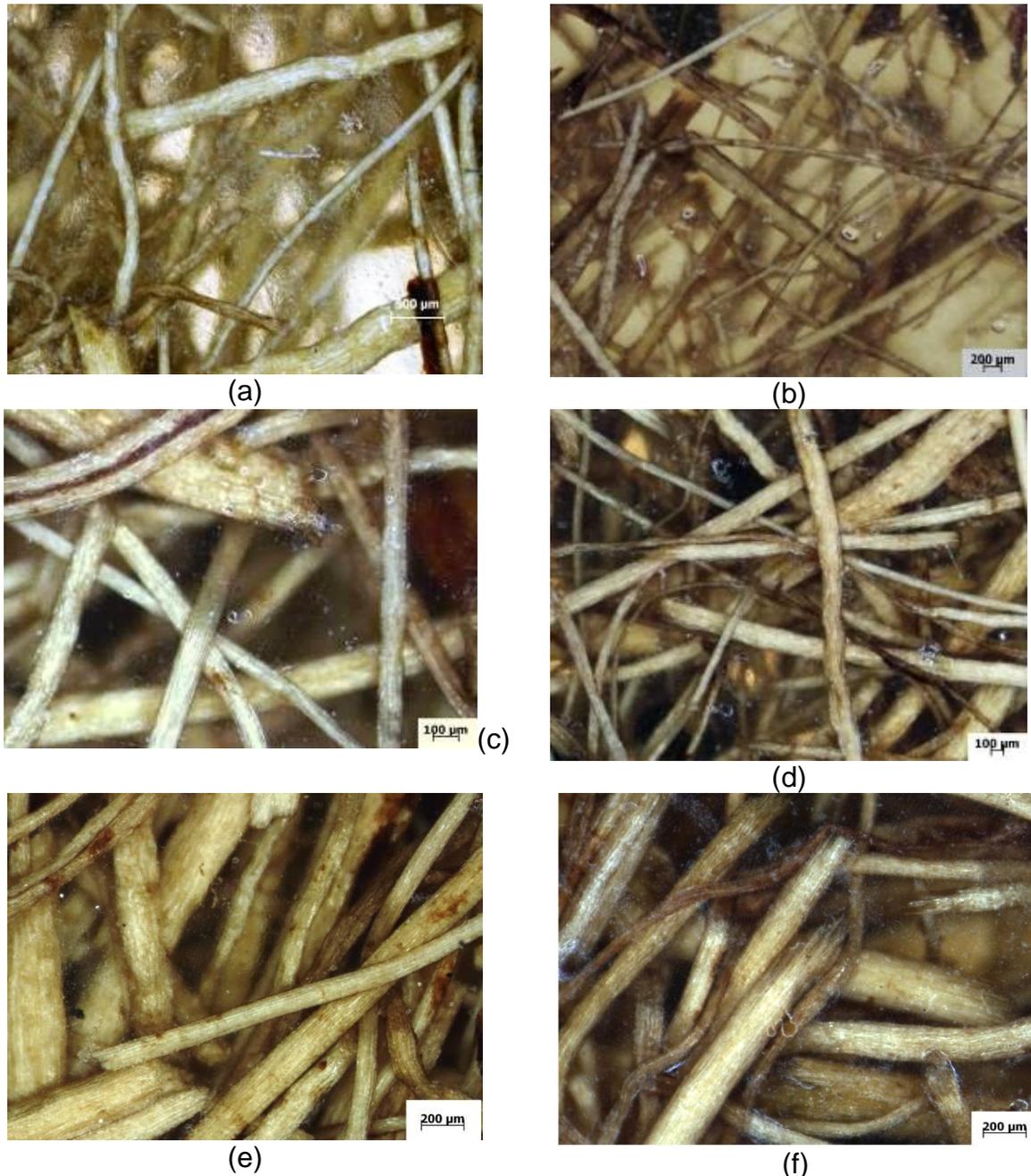


FIGURA 48 – IMAGENS DE MICROSCÓPIO ESTEREOSCÓPICO DOS BIOCAMPÓSITOS COM FIBRA DE COCO: MANDIOCA: (a) 5%, (c) 15%, (e) 30%; MILHO: (b) 5%, (d) 15%, (f) 30%. FONTE: A autora (2011)

Pode ser observado que as fibras de coco apresentam uma distribuição uniforme na matriz de amido termoplástico. Devido à transparência da matriz, é possível observar diferentes diâmetros de fibra de coco. De acordo com MA *et al.*, (2005) e LIU *et al.*, (2009) nos processos de injeção e extrusão utilizados para produzir amidos termoplásticos, a alta viscosidade do amido dificulta seu processamento resultando em um fluxo ruim do material. Ao ser incrementada a carga de fibra, este problema aumenta e, portanto, um alto teor de fibra e uma alta viscosidade ao mesmo tempo podem dificultar a dispersão da fibra no material durante o processamento. Por isso às vezes, deve ser agregada água para a obtenção de uma boa homogeneidade e processabilidade. Por outro lado, pode ser obtido um compósito termoplástico homogêneo quando se utiliza o método de *casting*, conforme o demonstrado no trabalho de MÜLLER *et al.*, 2009.

ONISZCZUK e JANSSEN (2009) afirmam que no caso de materiais biodegradáveis como o amido termoplástico, é obvio que se prefere o uso de fibras naturais como reforço. Porém para processamentos comuns como extrusão e injeção o tamanho da fibra é uma limitação. O uso de fibras muito compridas pode incrementar a viscosidade e aumentar a energia mecânica para o processamento, assim geralmente se utiliza fibra de pequeno comprimento.

Uma vantagem do processo utilizado nesta pesquisa é que propõe um método de termoplastificação direta com o uso de pressão e temperatura, é trabalhar com os materiais secos na forma de pó (amido e fibras), ou seja sem incorporação de água, o que permite uma boa distribuição das fibras em compósitos com até 30% de fibras. Além disso, não há limitações quanto ao tamanho das fibras, estas podem ser pequenas ou grandes. Neste processo é possível também usar-se tecidos ou telas de fibras naturais.

Nas Figuras 49 e 50 pode-se comprovar a ausência de defeitos como bolhas de ar. GUIMARÃES *et al.*, 2010 utilizando um processo de termomoldado de compósitos, menciona que durante preparação dos compósitos observaram-se bolhas de ar na região central da placa, devido possivelmente à evaporação da água. Neste trabalho não ocorreu este problema, o que foi comprovado também com as micrografias (Figuras 62 e 63) de MEV dos compósitos. De acordo com CANEVAROLO (2006), uma das características dos polímeros amorfos é que são transparentes. Quando a estrutura semicristalina original do grânulo de amido é

completamente destruída por temperatura, cisalhamento e pressão, o amido é convertido a amido desestruturado ou termoplástico que tem a característica de ser amorfo, homogêneo, transparente e apresentar baixa cristalinidade.

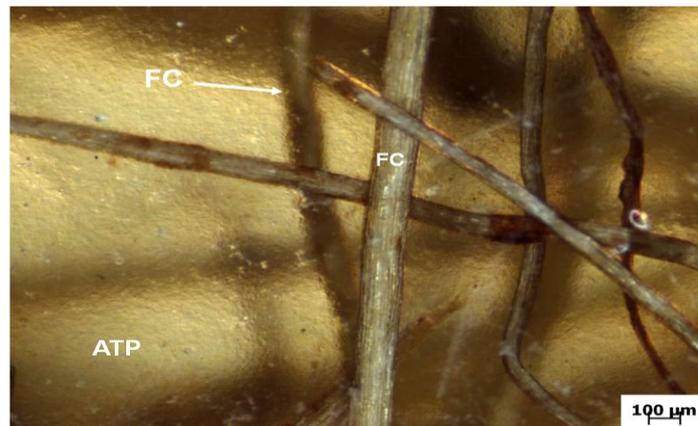


FIGURA 49 – IMAGEM MOSTRANDO A TRANSPARÊNCIA DA MATRIZ DE AMIDO DE MILHO COM 5% DE FIBRA (FC= Fibra de coco; ATP=Amido termoplástico)  
FONTE: A autora (2011)

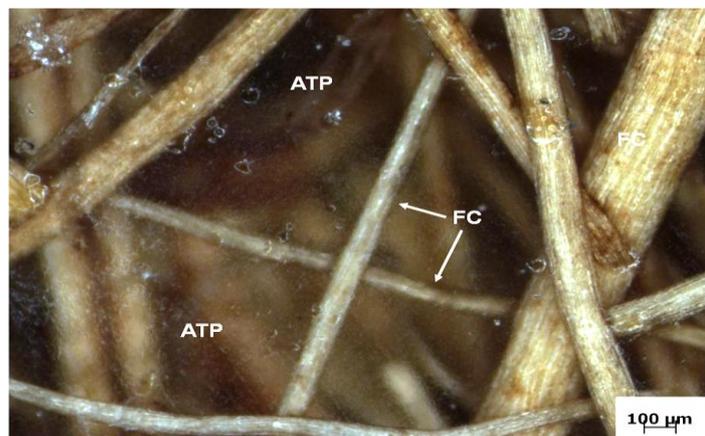


FIGURA 50 – IMAGEM MOSTRANDO A TRANSPARÊNCIA DA MATRIZ DE AMIDO DE MANDIOCA COM 15% DE FIBRA DE COCO, (FC= Fibra de coco; ATP=Amido termoplástico)  
FONTE: A autora (2011)

#### 4.3.2 Absorção de água/inchamento

De acordo com FUNKE *et al.*, (1998) e MA *et al.*, (2005), a sensibilidade à água é um critério importante para muitas aplicações práticas dos produtos base de amido termoplástico. A absorção de água dos compósitos a base de amido termoplástico em condições de alta umidade ou diretamente em contato com água é muito importante porque determina seu desempenho nessas condições adversas.

A Figura 51 mostra a absorção de água por 2 e 24 horas da matriz e dos compósitos de amido de mandioca e amido de milho. A adição de fibra diminuiu a absorção de água, conforme aumentou a quantidade de fibra nos biocompósitos. A redução na absorção de água com o aumento na proporção de fibra foi mais evidente após 24 horas de imersão. A diferença de porcentagem de aumento do teor de água após 24 horas de imersão na matriz e nos compósitos de amido de mandioca com 5, 15, 20, 25 e 30% de fibra de coco foi 333,6%, 214,4, 150,7%, 125,2%, 139,3%, 100,9, e 86,2%, respectivamente. Para a matriz de amido termoplástico de milho e seus compósitos com 5, 10, 15, 20, 25 e 30% foi de 113,9%, 111,3%, 110,2%, 92,8%, 86,8%, 82,2% e 68,5%, respectivamente.

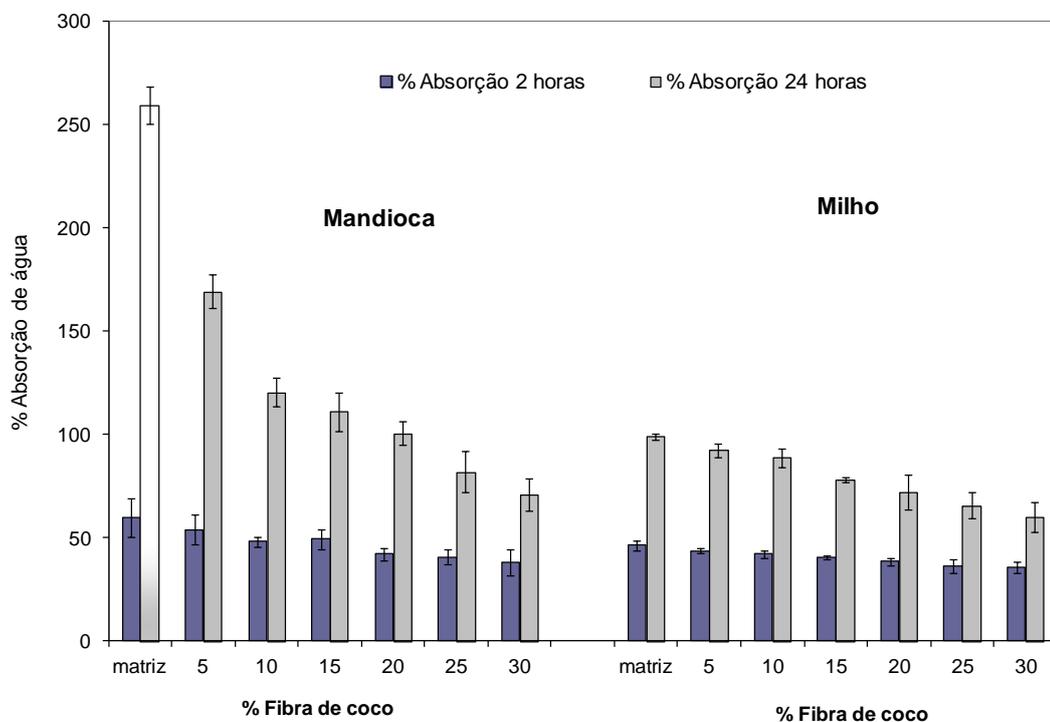


FIGURA 51 – ABSORÇÃO DE ÁGUA NOS BIOCOMPÓSITOS DE MANDIOCA E MILHO A 2 E 24 HORAS DE IMERSÃO EM ÁGUA  
 FONTE: A autora (2011)

De acordo com os resultados os materiais elaborados a partir de amido de mandioca, tanto a matriz como os compósitos absorveram maior quantidade de água em comparação com os de amido de milho.

A diminuição na absorção de água pode ser devido a: 1) redução de espaços vazios nos compósitos, 2) boa ligação interfacial entre fibras, 3) maior quantidade de fibra ou seja, menor proporção de matriz no compósito, portanto, menor absorção de água e 4) a possibilidade de formação de uma rede pelo maior teor de fibra o que dificulta a difusão de água através da matriz (SREEKUMAR *et al.*, 2009 e ALVAREZ *et al.*, 2003). Também às diferenças na proporção de amilose e amilopectina que existem no amido de mandioca e no amido de milho podem ter influído na absorção de água.

FUNKE *et al.*, (1998) e MA *et al.*, (2005) mencionam que a melhora da resistência na absorção de água quando se adiciona fibras da celulose na matriz de ATP é relacionada à alta cristalinidade e ao caráter menos hidrofílico da celulose. As ceras, substâncias graxas e teor de lignina reportadas na composição química da fibra nesta pesquisa podem contribuir com o caráter menos hidrofílico e conseqüentemente na diminuição da absorção de água.

A estabilidade dimensional de um compósito à base de amido termoplástico em uma condição de alta umidade é uma propriedade muito importante que afeta o desempenho final. A absorção de umidade pode ocasionar mudanças nas dimensões de um produto específico durante seu período de serviço o que pode ser uma séria desvantagem comparada com outros produtos de origem sintética (KUCIEL e LIBER-KNEC, 2009; BELHASSEN *et al.*, 2009). Como foi mencionado na metodologia, as mudanças na espessura dos materiais desta pesquisa foram realizadas em 2 e 24 horas após a imersão em água.

A Figura 52 mostra a porcentagem de incremento da espessura da matriz e dos compósitos de mandioca e milho. Pode ser observado que o inchamento em espessura desses materiais foi afetado pelo conteúdo de fibra e pelo tempo de imersão. A matriz de mandioca e milho apresentaram maior inchamento em comparação com seus respectivos compósitos. O inchamento é menor a medida que aumenta a quantidade de fibra no compósito.

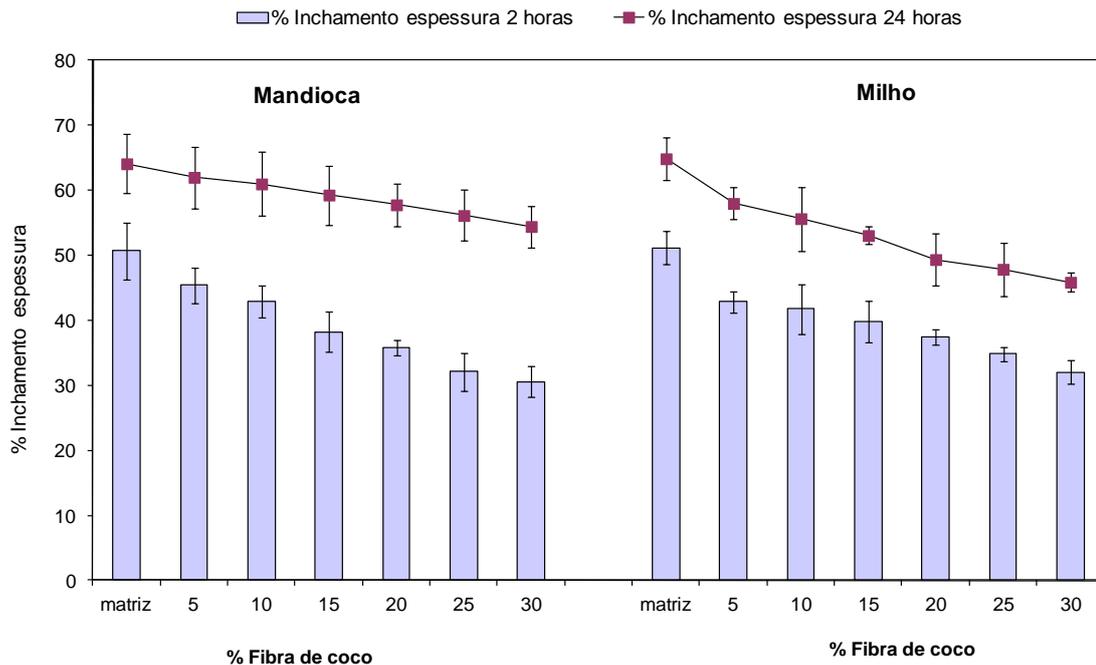
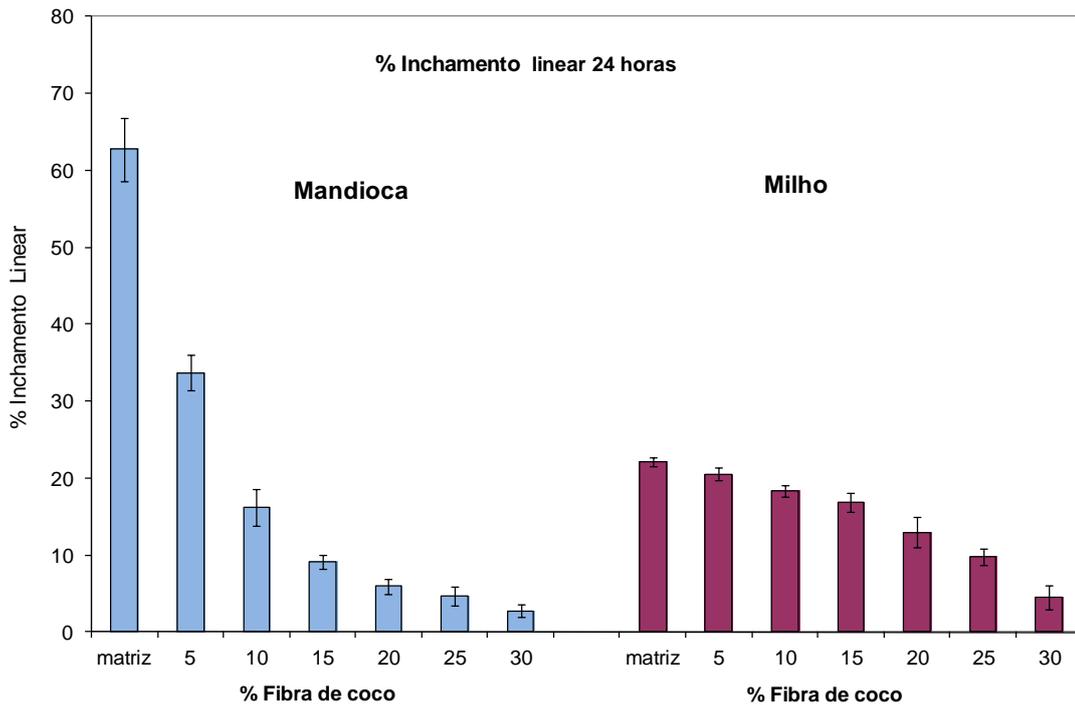


FIGURA 52 – VARIAÇÃO EM ESPESSURA DA MATRIZ E DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA E MILHO EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE FIBRA E TEMPO DE IMERSÃO EM ÁGUA  
 FONTE: A autora (2011)

Os materiais elaborados a partir de amido termoplástico absorvem umidade e podem sofrer expansão em suas dimensões o que pode acarretar problemas (ex. perda de forma original) no produto final. A absorção de umidade pode também causar tensão entre a fibra e o polímero (matriz) o que pode resultar em uma diminuição na resistência mecânica e danos e/ou mudanças irreversíveis, o que pode ocasionar perda total do produto (KUCIEL e LIBER-KNEC, 2009).

Na Figura 53 é mostrado o inchamento linear (comprimento) da matriz e dos biocompósitos de amido de mandioca e milho em função do conteúdo de fibra. Pode ser observado o efeito positivo da presença das fibras para inibir o inchamento linear e atenuar mudanças nas dimensões dos compósitos. Não existem trabalhos que reportem o comportamento de materiais de amido termoplástico em relação ao inchamento linear. Deve ser mencionado que os biocompósitos não se desintegraram após a imersão em água.



**FIGURA 53 – INCHAMENTO LINEAR DE DOS BIOCMPÓSITOS EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE FIBRA DE COCO COM IMERSÃO EM ÁGUA POR 24 HORAS**  
**FONTE: A autora (2011)**

A matriz de amido de mandioca apresentou um inchamento 183,3% maior em comparação à matriz de amido de milho, como pode ser observado na Figura 54. Possivelmente o caráter mais viscoso do amido de mandioca favoreceu para que a matriz absorviera maior umidade.



**FIGURA 54 – DIFERENÇA NO INCHAMENTO LINEAR DA MATRIZ DE AMIDO DE MANDIOCA E MILHO**  
**FONTE: A autora (2011)**

#### 4.3.3 Acondicionamento em umidade relativa de 75%

Uma desvantagem dos amidos termoplásticos é a absorção de umidade do ambiente afetando suas propriedades. Dependendo do ambiente, os materiais a base de amido termoplástico podem absorver ou perder umidade, dependendo das condições de armazenamento (umidade relativa, temperatura) (AVÉROUS *et al.*, 2001).

AVÉROUS e HALLEY (2009) mencionam que a absorção e o tempo de absorção de umidade impactam as propriedades mecânicas, devido que a água é um plastificante que se equilibra com mecanismos de adsorção-desorção com o meio ambiente e como consequência, afeta a temperatura de transição vítrea dos materiais de amido termoplástico.

As Figuras 55 e 56 mostram respectivamente as curvas de absorção de umidade na matriz e nos biocompósitos elaborados com amido de mandioca e milho acondicionados a  $75\% \pm 2$  de umidade relativa e temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ .

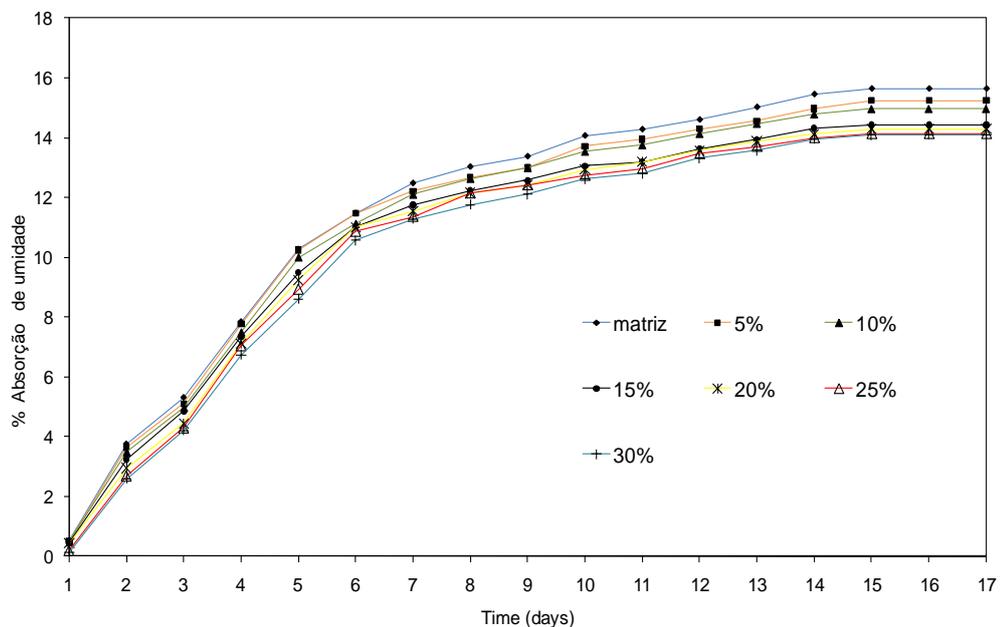


FIGURA 55 – PERFIL DE ABSORÇÃO DE UMIDADE DA MATRIZ E DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA A  $75\% \pm 2$  DE UMIDADE RELATIVA  
 FONTE: A autora (2011)

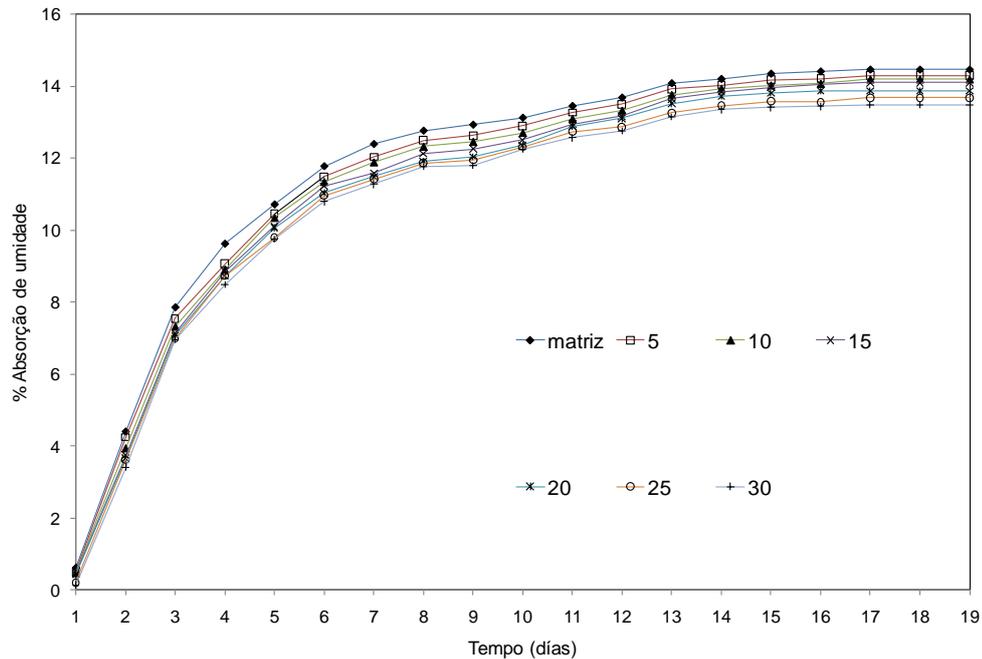


FIGURA 56 – PERFIL DE ABSORÇÃO DE UMIDADE DA MATRIZ E OS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO A 75% ± 2 DE UMIDADE RELATIVA  
 FONTE: A autora (2011)

A matriz (0% de fibra) absorve mais umidade do ambiente em comparação aos biocompósitos. A absorção foi mais rápida nos primeiros seis dias e depois o incremento de umidade ocorre a uma velocidade mais lenta tendendo à saturação, esta mesma tendência foi reportada por SHI *et al.*, (2007); GÁSPÁR *et al.*, (2005); MATHEW e DUFRESNE, (2002).

FUNKE *et al.*, (1998); MÜLLER *et al.*, (2009) demonstraram que a incorporação de fibras de celulose a filmes elaborados a partir de amido termoplástico melhora a resistência à absorção de umidade. Eles propõem a adição de fibras como uma alternativa para diminuir sua higroscopicidade em ambientes com umidade relativas altas e melhorar assim sua estabilidade dimensional.

A umidade de equilíbrio para a matriz de ATP de amido de mandioca foi de 15,6%, e para os biocompósitos com 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de fibra foram de 15,2%, 15,0%, 14,4%, 14,3%, 14,1% e 14,1%, respectivamente. Para o caso dos materiais a base de amido de milho foi de 14,4%, 14,3, 14,2%, 14,1%, 13,8%, 13,6%, 13,4%, respectivamente. Estes resultados mostram que os biocompósitos

elaborados a base de amido de mandioca apresentaram maiores valores de absorção de umidade de equilíbrio que os valores obtidos para os biocompósitos de amido de milho em um ambiente de umidade relativa de 75%.

A umidade de equilíbrio dos materiais à base de amido depende de vários fatores tais como a umidade relativa do ambiente, a quantidade e tipo de plastificante e a quantidade de fibra. CURVELO *et al.*, 2001 reportaram maior absorção de umidade em amostras acondicionadas a 100% de umidade relativa em comparação com amostras acondicionados a 43% de umidade relativa.

MA *et al.*, (2005) reportam valores de absorção de umidade de equilíbrio de 37% para a matriz de amido de milho e entre 21 a 24% para os compósitos com fibra (entre 5 a 20% de fibra) em ambiente com 75% de umidade relativa sendo que os resultados são mais altos se comparados com os encontrados nesta pesquisa. CORRADINI *et al.*, (2005) reporta valores de umidade de equilíbrio de 11% para amido termoplástico de amido de milho acondicionado em um ambiente com 53% de umidade relativa.

De acordo com BELHASSEN *et al.*, (2009) o amido é extremadamente mais sensível à água do que a fibra lignocelulósica. A matriz de amido determina a absorção de água nos compósitos com baixo teor de fibras e a natureza química do plastificante também afeta a absorção de água (CURVELO *et al.*, 2001; MATHEW e DUFRESNE, 2002). A matriz absorve mais umidade devido ao fato que a amilose e a amilopectina possuem uma grande quantidade de grupos hidroxilas que são responsáveis pela absorção de umidade (CORRADINI *et al.*, 2005). SHI *et al.*, (2007) mencionam que a absorção de umidade no amido termoplástico também se incrementa quando o conteúdo de glicerol se incrementa, já que a glicerina é altamente higroscópica.

#### 4.3.4 Ensaio de resistência à tração

Nas Figuras 57, 58 e 59 se os resultados de resistência à tensão máxima, módulo de elasticidade e alongamento dos biocompósitos e da matriz de milho e mandioca sem tratamento e com tratamento térmico (60 °C durante 12 horas).

A tensão máxima (RT) e módulo de elasticidade (MOE) aumentaram com o incremento na proporção de fibra de coco verde em comparação com a matriz (0% fibra), tanto para milho como para a mandioca. MA *et al.*, (2005) atribuem o aumento nas propriedades de resistência mecânica, ao fato que a matriz de amido termoplástico se funde, envolvendo às fibras e também à adesão intrínseca fibra-matriz causada pela similaridade química entre o amido e a celulose da fibra.

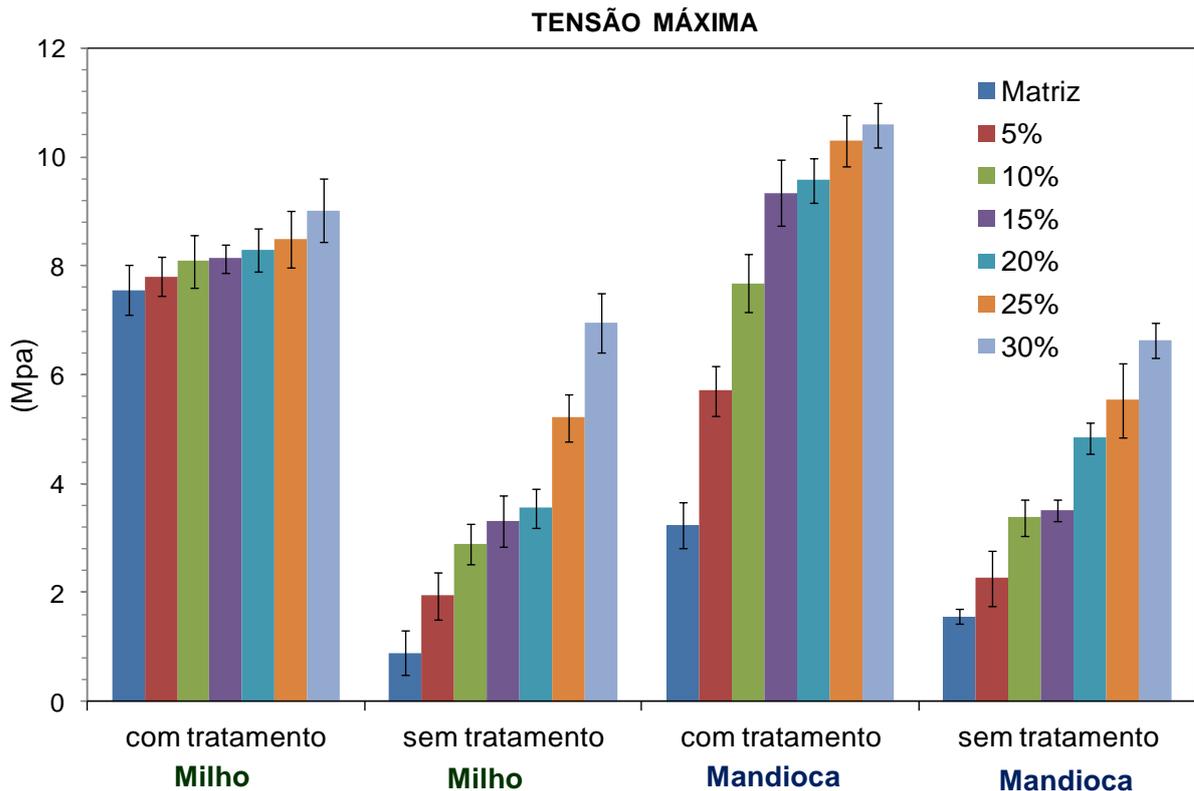


FIGURA 57 – RESISTÊNCIA À TRACÃO DOS BIOCOMPÓSITOS DE MILHO E DE MANDIOCA, COM TRATAMENTO TÉRMICO E SEM TRATAMENTO

FONTE: A autora (2011)

MÜLLER *et al.*, (2009) reportam valores entre 1,59-26.6 (MPa) de resistência à tração, 11-1047 (MPa) de módulo de elasticidade, 1,9-26,2 (N) de força máxima e alongamento de 13-101% para filmes de amido de mandioca com varias proporções de fibras de celulose de eucalipto elaborados pelo método de casting (vazamento).

GUIMARÃES *et al.*, (2010) citam valores de 1,73-4,34 (MPa) de RT, de 24.68-484,04 (MPa) para MOE e 1,20-75,56 % de alongamento de amido de milho

reforçado com várias proporções de fibras de banana e fibras de bagaço de cana de açúcar pelo método de termomoldagem.

Utilizando várias concentrações de nanofibras de celulose para reforçar biocompósitos de mandioca utilizando reômetro Haake, TEIXEIRA *et al.*, (2009) obtiveram os seguintes resultados: 1,6-4,6 (MPa) de RT, 16,8-84,3 (MPa) de MOE, e 29,8-92,4 % de alongamento.

CORRADINI *et al.*, (2006) avaliaram o uso de fibras de coco para reforçar matriz de amido-glúten-glicerol processados por reômetro Haake e obtiveram os seguintes resultados: RT de 4,45 (MPa), MOE de 331 (MPa), alongamento de 2,2 %

GÁSPÁR *et al.*, (2005) elaboraram biocompósitos de milho com fibras de celulose utilizando o método de compressão e obtiveram valores de RT de 3,5-11,6 (MPa), MOE 0,5-1,2 (MPa), % de alongamento de 0,7-1,3.

A variação nos valores de resistência mecânica comparado com outras pesquisas pode ser devida ao método de processamento e às condições utilizadas para produzir o biocompósito. Além do tipo de amido utilizado, seja nativo ou modificado, o tipo e quantidade de plastificante, o tipo de acondicionamento dos biocompósitos e o tipo de fibra natural usada como reforço podem afetar as propriedades mecânicas.

Segundo CURVELO *et al.*, (2001) e AVÉROUS *et al.*, (2001) os materiais elaborados a partir de amido termoplástico apresentam propriedades mecânicas baixas. De acordo com os resultados a adição de fibra de coco na matrix melhorou a resistência mecânica dos compósitos de mandioca e milho e foi igualmente comprovado por SHAEB e JOG, 1999; ALVAREZ e VÁZQUEZ, 2004; JANSSEN e MOŚCICKI, 2006; DUFRESNE *et al.*, (2000); CARVALHO *et al.*, 2002; AVÉROUS e BOQUILLON, 2004; MA *et al.*, 2005; TORRES *et al.*, 2007; LÒPEZ *et al.*, 2008; ROSAS, 2008; KUMAR e SINGH, 2008; AVÉROUS e HALLEY, 2009; LUNA *et al.*, 2009; GUIMARÃES *et al.*, 2010; MO *et al.*, 2010 quando agregaram diversas fibras como sisal, polpa de madeira, juta, linho, dentre outras, melhorando a resistência à tração, módulo de elasticidade e diminuindo o alongamento.

Com relação aos resultados dos ensaios mecânicos dos biocompósitos em relação ao tratamento térmico, observa-se que com o tratamento as propriedades de resistência a tração e módulo de elasticidade aumentaram em comparação com os

biocompósitos sem tratamento, tanto para os compósitos elaborados com amido de milho como com o amido de mandioca.

Os valores mais altos de resistência à tração e MOE (Figura 57 e 58) nos compósitos tratados foram resultantes do tratamento térmico. BLANSHARD, (1987) e CEREDA *et al.*, (2002) demonstraram que o tratamento de recozimento (*annealing*) afeta a cristalinidade do amido, o qual tem influência nas propriedades mecânicas devido à que ocorre uma discreta organização molecular. De acordo com GOMES *et al.*, (2005) e ZAVAREZE e DIAS (2011) o *annealing* altera as propriedades do amido melhorando a cristalinidade e facilita a interação entre as cadeias do amido. Além disso, permite reorganização das duplas hélices de amilopectina o que permite uma configuração organizada de sua estrutura.

Nesta pesquisa, o tratamento a 60 °C por 12 horas possivelmente levou a uma melhor organização das cadeias de amilose e amilopectina, favorecendo o aumento dos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade, reduzindo a porcentagem de alongação em comparação com os materiais sem tratamento. Analisando o desempenho da matriz (0% fibra) e dos compósitos, se pode inferir que o tratamento térmico alterou a função do plastificante, afetando a flexibilização das cadeias de amido. Com o tratamento térmico ocorre uma menor mobilidade molecular das cadeias que ficaram mais bem empacotadas, mais próximas e com maior interação entre elas, e assim, o material ficou mais resistente.

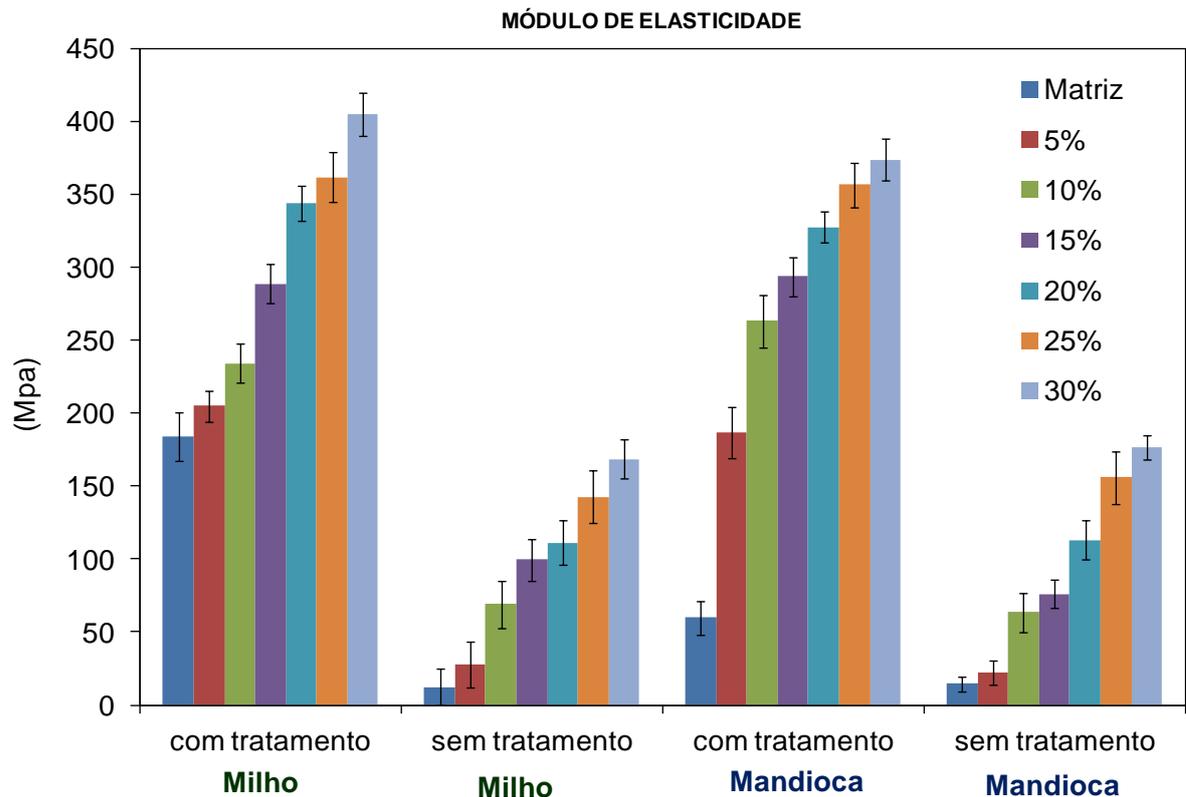


FIGURA 58 – MÓDULO DE ELASTICIDADE DOS BIOCOMPÓSITOS DE MILHO E DE MANDIOCA, COM TRATAMENTO TÉRMICO E SEM TRATAMENTO

FONTE: A autora (2011)

CHAKRABORTY *et al.*, (2007) comprovaram o mesmo efeito ao colocar amostras a 80 °C por 24 horas e mencionaram que os materiais nestas condições apresentaram melhores propriedades mecânicas em relação aos compósitos acondicionados em umidade relativa de 50%.

Observa-se na Figura 59, que com o aumento da quantidade de fibra na matriz, a elongação decresce. As fibras restringem a elongação da matriz de amido termoplástico durante o ensaio de tração. O tratamento térmico teve um efeito significativo na diminuição do alongamento dos compósitos em comparação com aqueles sem tratamento.

A pesar da fibra de coco não ter apresentado uma alta resistência mecânica, sua incorporação na matriz de amido termoplástico melhorou e incrementou o desempenho mecânicos dos biocompositos.

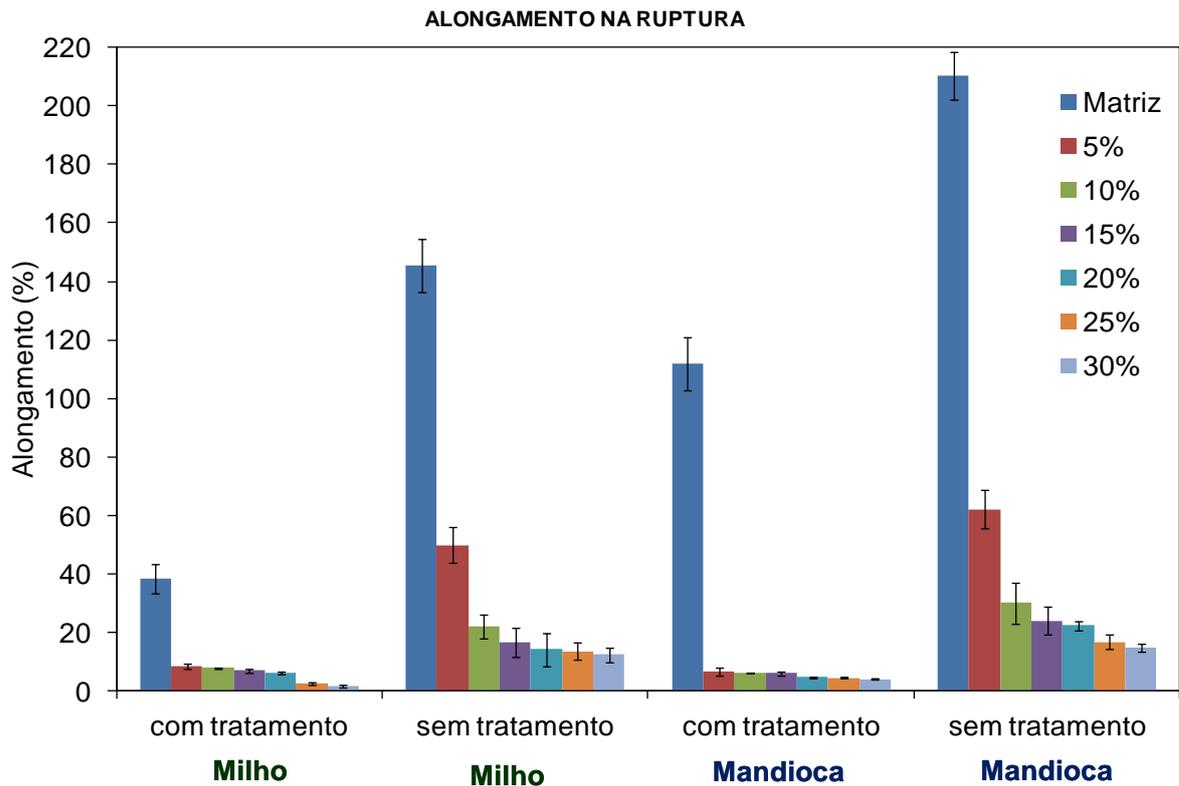


FIGURA 59 – PORCENTAGEM DE ALONGAMENTO NA RUPTURA NO ENSAIO RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DA MATRIZ E DOS BIOCOMPÓSITOS DE MILHO E MANDIOCA, COM TRATAMENTO TÉRMICO E SEM TRATAMENTO

FONTE: A autora (2011)

O incremento nas propriedades de resistência mecânica nos biocompósitos com tratamento térmico foi corroborado com as micrografias de MEV (item 4.3.5) que mostram forte aderência na interface entre a matriz e as fibras de coco, que reforça o compósito durante o ensaio de tração (FRANCO e GONZALEZ, 2005).

As curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios de tração permitem determinar o comportamento mecânicos dos tipos de polímeros, sejam eles dúcteis, rígidos ou tenazes. A Figura 60 mostra a curva típica de força em função do deslocamento para ensaio de tensão, da matriz de mandioca e os compósitos com 15% e 30% de fibra de coco com e sem tratamento.

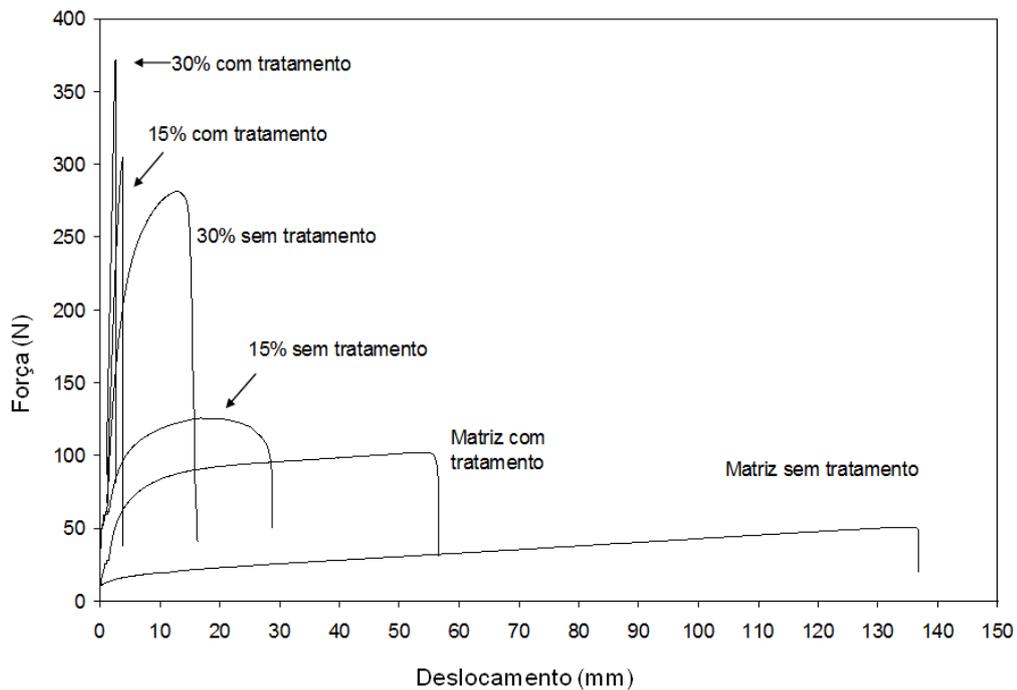


FIGURA 60 – CURVAS FORÇA-DESLOCAMENTO DOS BIOCOMPÓSITOS COM TRATAMENTO TÉRMICO E SEM TRATAMENTO TÉRMICO  
 FONTE: A autora (2011)

Em estudos de amidos termoplásticos biodegradáveis reforçados com outras fibras naturais, curvas deste tipo também foram reportadas por WOEHL *et al.*, 2010; SATYANARAYANA *et al.*, 2009; ALVAREZ *et al.*, 2009; MÜLLER *et al.*, 2009; KUCIEL e LIBER-KNEC, 2009; GÁSPÁR *et al.*, 2005; CORRADINI *et al.*, 2005. As curvas da matriz com e sem tratamento, são diferentes, observa-se que são curvas típicas de um material dúctil, com grande deformação e baixa resistência mecânica. Este comportamento foi afetado pelo tratamento térmico, pois a matriz com tratamento apresenta maior carga de ruptura e menor deformação em relação à matriz sem tratamento.

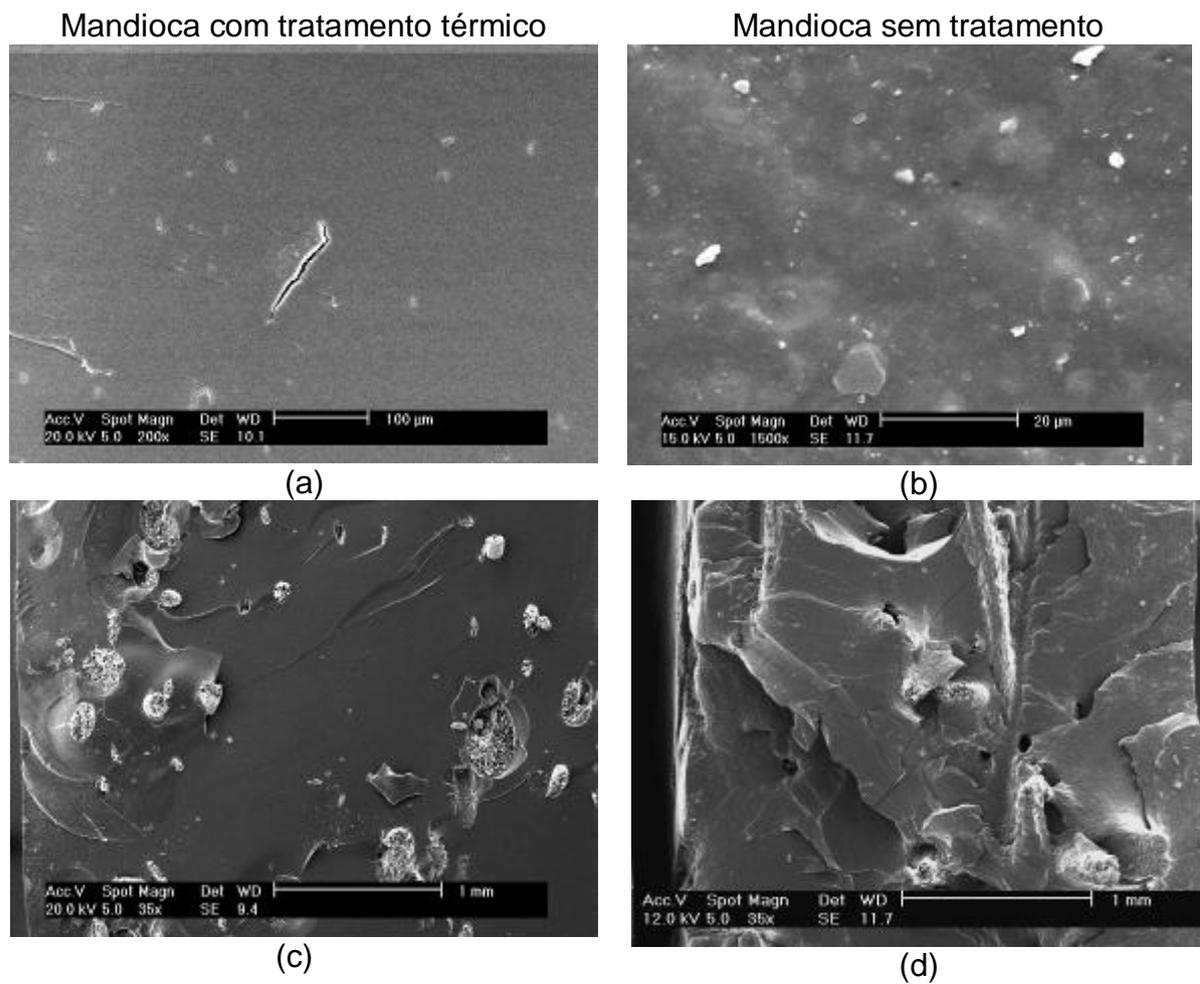
Do mesmo modo, os biocompósitos, sem tratamento, apresentaram curvas típicas de um material dúctil, mas com menor deformação do que as das matrizes (com e sem tratamento), porém, com maiores valores de carga na ruptura, o que demonstra o efeito de reforço das fibras. Por outro lado, os compósitos submetidos ao tratamento térmico a 60 °C mostraram curvas típicas de um material rígido, forte, com alta carga de ruptura, baixa deformação e portanto, pouco flexível.

Nos biocompósitos (com e sem tratamento) ao se aumentar a quantidade de fibra, se incrementa a carga na ruptura, diminuindo a deformação.

A análise estatística apresentada no Apêndice mostra que existe uma diferença estatística no nível de significância de 95%, entre os amidos e entre os materiais sem tratamento e os que receberam tratamento térmico.

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 61 (a, c, e, g) observa-se a superfície de fratura dos corpos de prova de ensaio de tração das amostras da matriz de amido termoplástico e dos compósitos com 10, 20 e 30% de fibra de coco, com tratamento térmico.



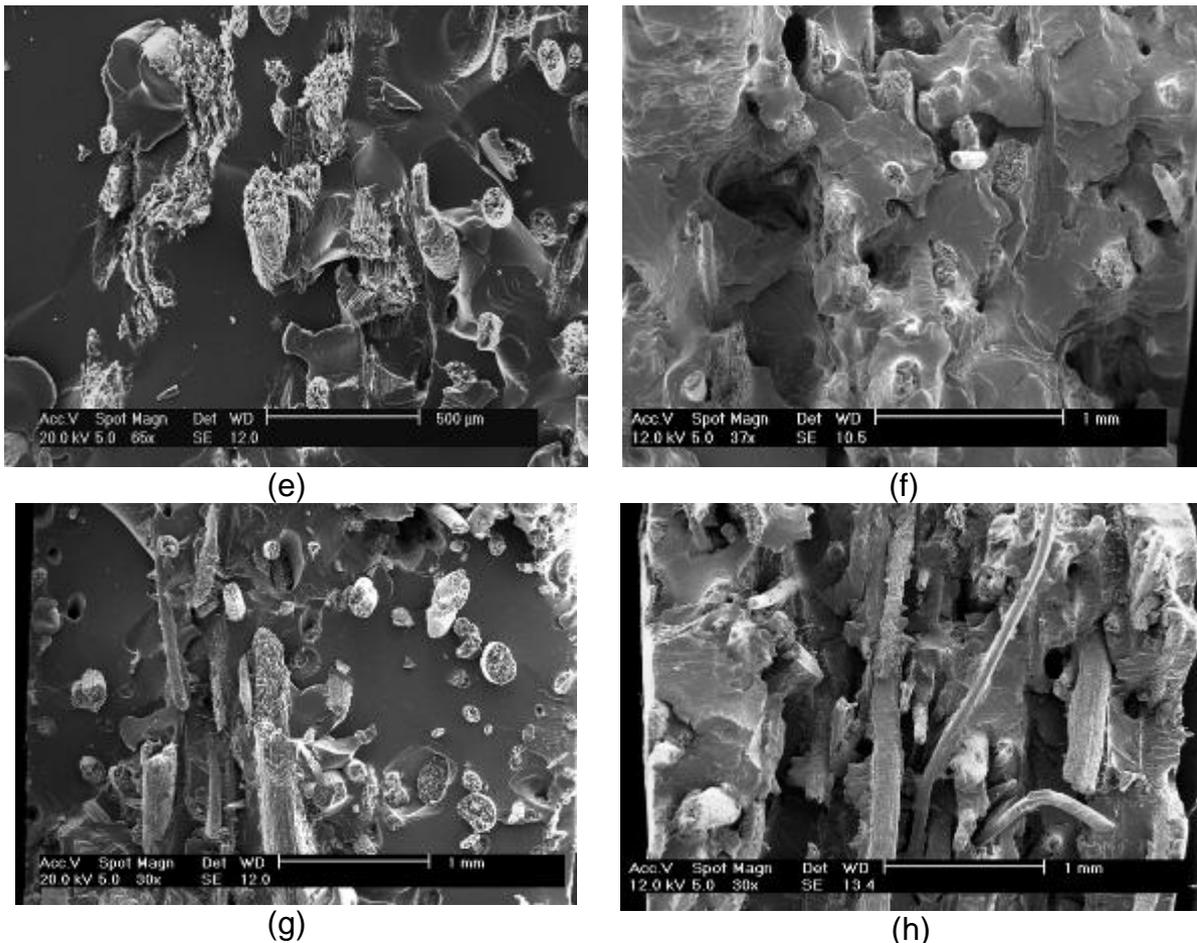
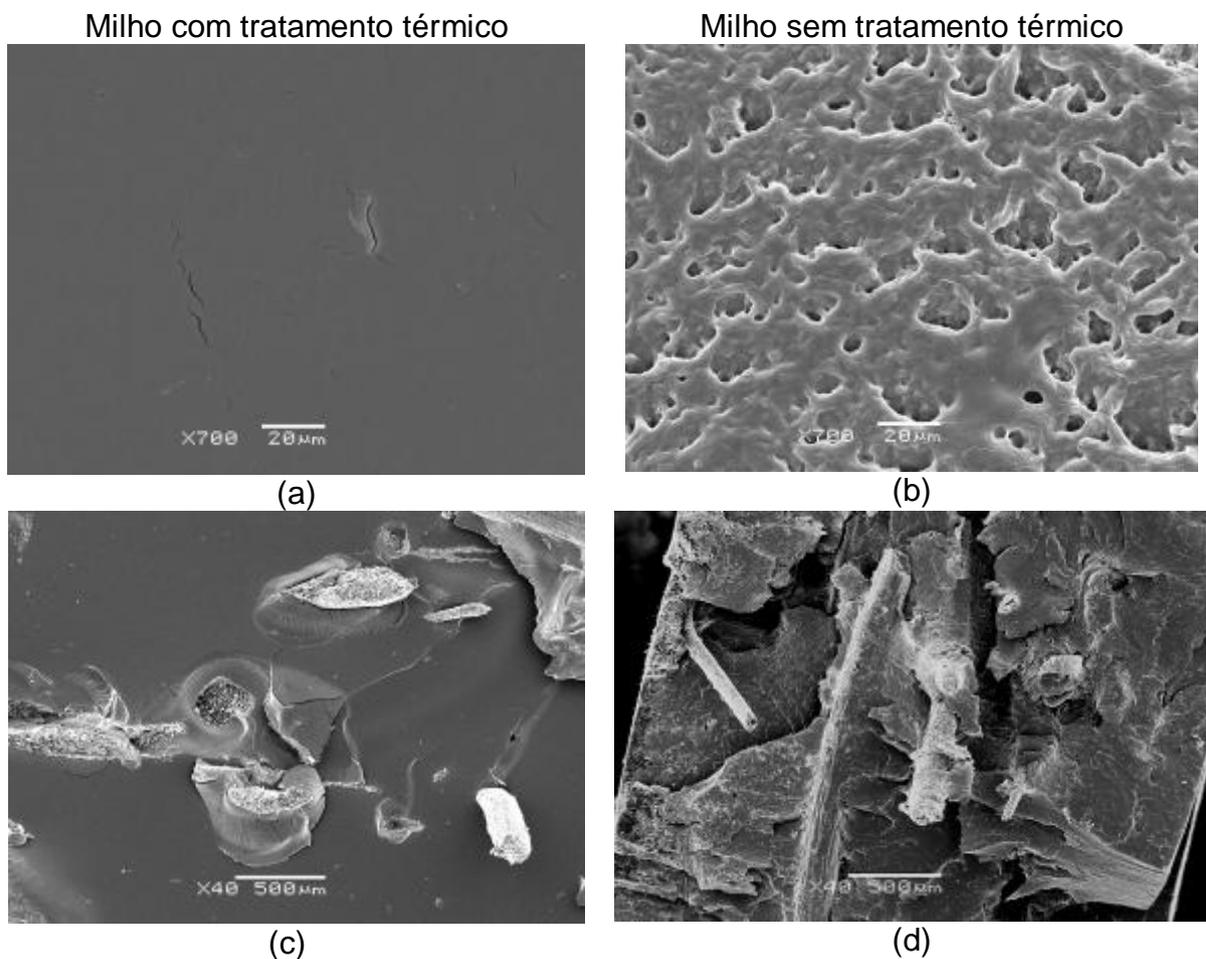


FIGURA 61 – MICROGRAFIAS DE MEV DA MATRIZ E DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA: COM TRATAMENTO TÉRMICO: (a) MATRIZ, (c) 10%, (e) 20%, (g) 30%; SEM TRATAMENTO TÉRMICO: (b) MATRIZ, (d) 10%, (f) 20%, (h) 30%  
 FONTE: A autora (2011)

Observa-se uma superfície lisa e homogênea das amostras. As micrografias dos compósitos apresentam ainda muitas fibras de coco aderidas à matriz termoplástica que não se desprenderam durante o ensaio de tração e, portanto, o efeito do tratamento nos compósitos ajudou na boa adesão da fibra e a matriz. Pode ser observado também que os compósitos apresentam poucos vazios causados pelo deslizamento e desprendimento das fibras. Por outro lado, a Figura 61 (b, d, f, h) corresponde a micrografias da matriz de amido de mandioca sem tratamento que mostraram uma superfície de fratura ondulada e diferente daquela apresentada pela matriz com tratamento. Os compósitos de amido termoplástico de mandioca sem tratamento, com 10, 20 e 30% de fibra apresentaram uma matriz irregular, com “rachaduras” produzidas pela tensão mecânica durante o ensaio de tração. Também

pode observar muitos vazios produzidos pelo arrancamento de fibras durante o ensaio de tração.

As Figuras 62 (a, c, e, g) correspondem às micrografias da matriz e dos compósitos de amido termoplástico de milho com 5%, 15% e 30% de fibra de fibra de coco (com tratamento térmico). A superfície de fratura do corpo de prova da matriz de milho com tratamento térmico é lisa, homogênea e, mais uniforme que aquela sem tratamento. Pode se comprovar que o tratamento térmico de *annealing* ou recozimento produz nos biocompósitos de amido de milho o mesmo efeito de adesão da fibra à matriz observada nos biocompósitos de amido de mandioca, As Figuras 62 (b, d, f, h) mostram os biocompósitos de amido de milho sem tratamento. A matriz mostra uma superfície de fratura de um material frágil, de acordo com a teoria de reforço de matrizes poliméricas, já que os compósitos apresentam fibras livres, e muitos vazios causados pela separação das fibras e a matriz durante o ensaio de tração (ONISZCZUK e JANSSEN, 2009),.



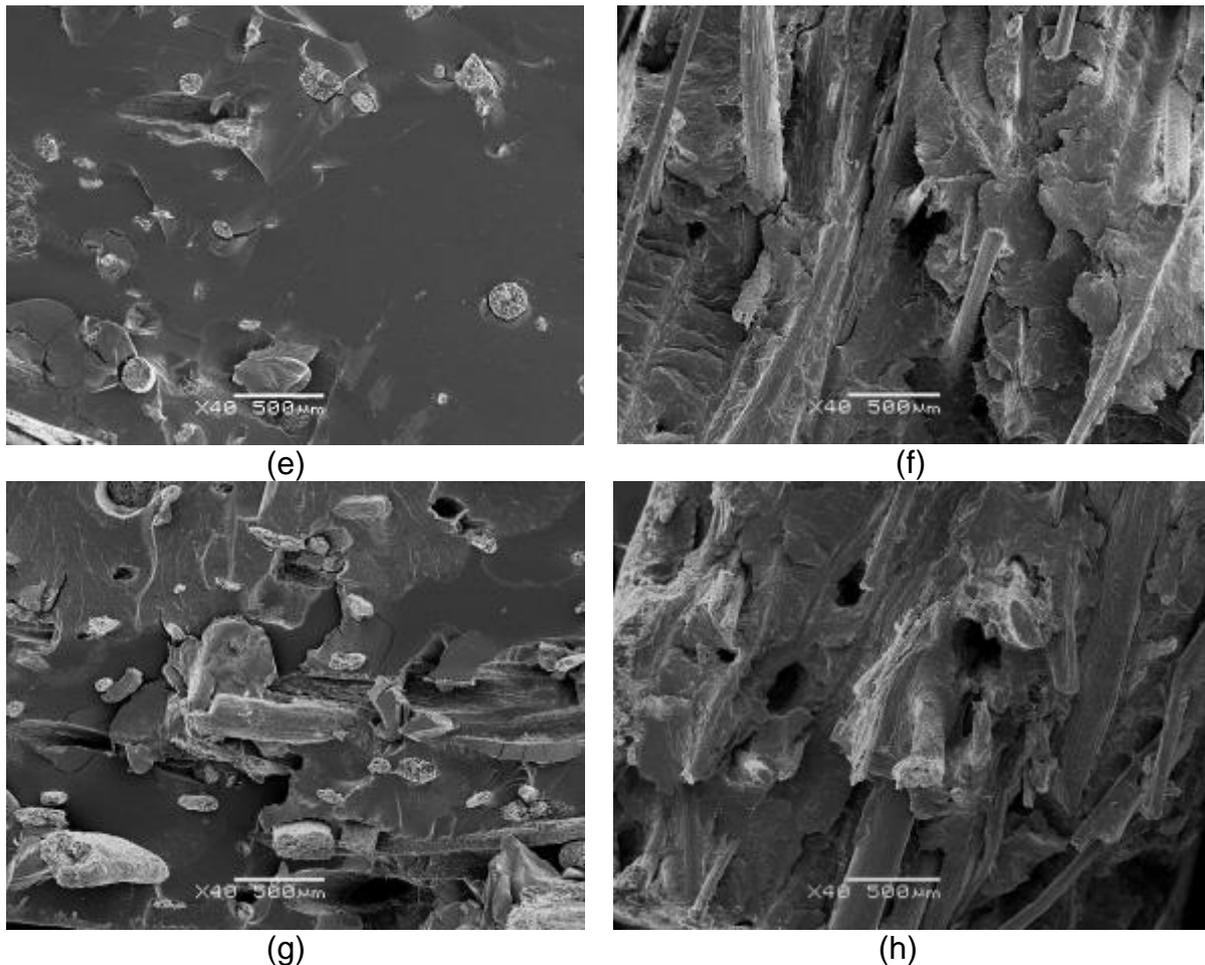


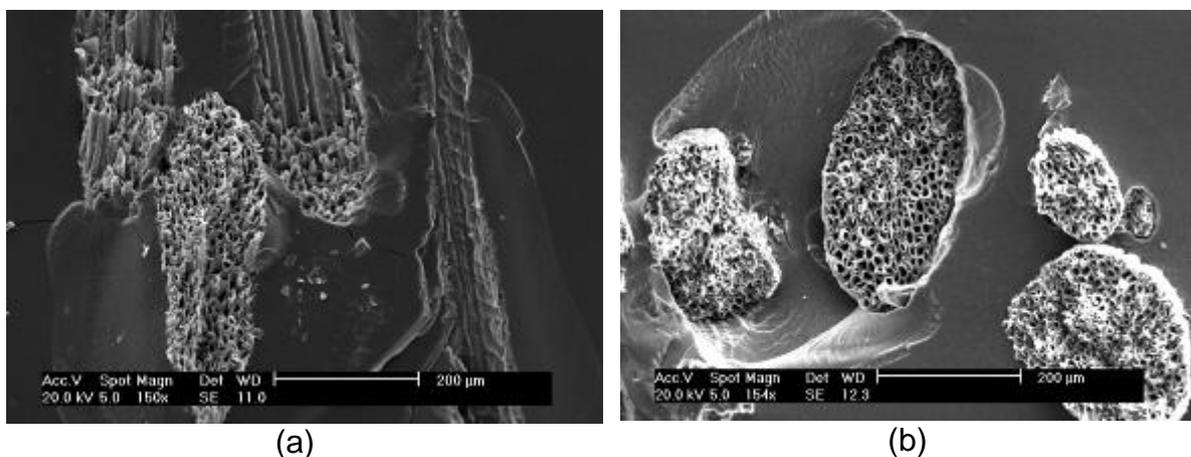
FIGURA 62 – MICROGRAFIAS MEV DA MATRIZ E DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO: COM TRATAMENTO TÉRMICO: (a) MATRIZ, (c) 5%, (e) 15%, (g) 30%; SEM TRATAMENTO TÉRMICO: (b) MATRIZ, (d) 5%, (f) 15%, (h) 30%  
 FONTE: A autora (2011)

É de conhecimento geral que a interface matriz-fibra em um compósito é responsável por transmitir a tensão da matriz à fibra. O efeito positivo da transferência da tensão depende em grande parte à boa interação da interface fibra-matriz, além das propriedades mecânicas individuais das fibras e do polímero (KUCIEL & LIBER-KNEC, 2009). Uma boa adesão entre a fibra e a matriz permite uma interface resistente e como consequência, proporciona o efeito de reforço (FOWLER *et al.*, 2006). As Figuras 63 (a, b) mostra a interface com uma boa adesão para os compósitos com tratamento de matriz de amido de mandioca.

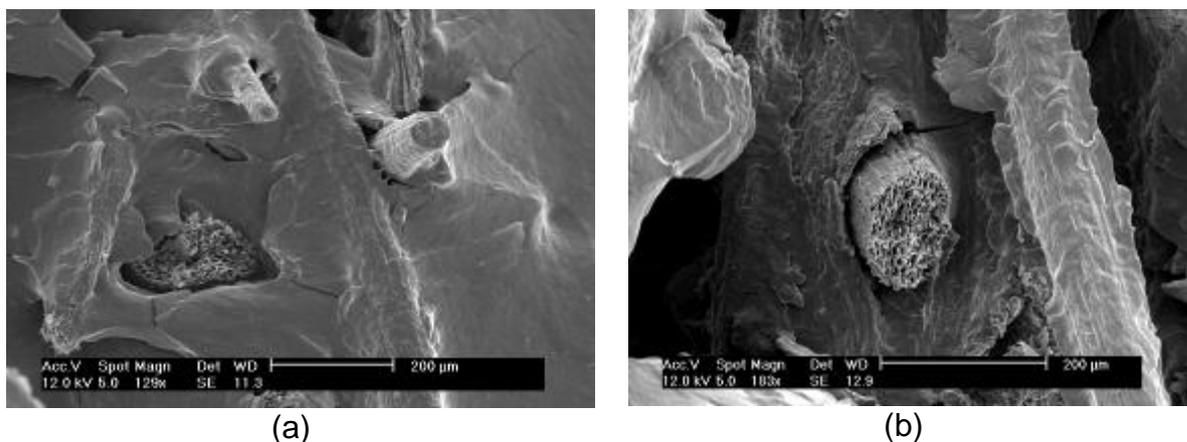
Foi observado também o tipo de ruptura que a fibra apresentou no ensaio de tensão, devido à boa adesão entre a fibra e a matriz. O que confirma o que foi explicado no item 2.5 (biocompósitos), a presença de fibras quebradas indica que a

união da interface fibra-matriz é mais forte do que a fibra (ONISZCZUK e JANSSEN, 2009). Os compósitos de amido de mandioca sem tratamento (Figura 64 a-b) apresentaram uma interface fraca, sem uma boa adesão da fibra na matriz o e que se refletiu em menores valores de resistência mecânica.

A lacuna característica da fibra de coco desaparece em resposta à compressão exercida durante o processo de elaboração do compósito. A fibra de coco com base em suas características morfológicas, suportou a pressão sem deformar, como pode ser comprovado nas micrografias MEV, razão pela qual a fibra de coco pode ser considerada apropriada para confeccionar este tipo de biocompósitos.



(a) (b)  
 FIGURA 63 – INTERFACE DOS BIOCOMPÓSITOS DE MANDIOCA E FIBRA DE COCO (a) 10%, (b) 30%, COM TRATAMENTO TÉRMICO  
 FONTE: A autora (2011)



(a) (b)  
 FIGURA 64 – INTERFACE DOS BIOCOMPÓSITOS DE MANDIOCA E FIBRA DE COCO (a) 10% (b) 30%, SEM TRATAMENTO TÉRMICO  
 FONTE: A autora (2011)

A Figura 65 (a) corresponde a uma amostra do compósito de amido de milho com tratamento, pode observar-se uma fibra de coco aderida à matriz, a fibra aparece limpa sem amido fundido. Entretanto na Figura 65 (b) se observa um compósito de milho sem tratamento com amido termoplástico fundido na superfície da fibra de coco. Esta característica também foi reportada por GUIMARÃES *et al.*, 2010.

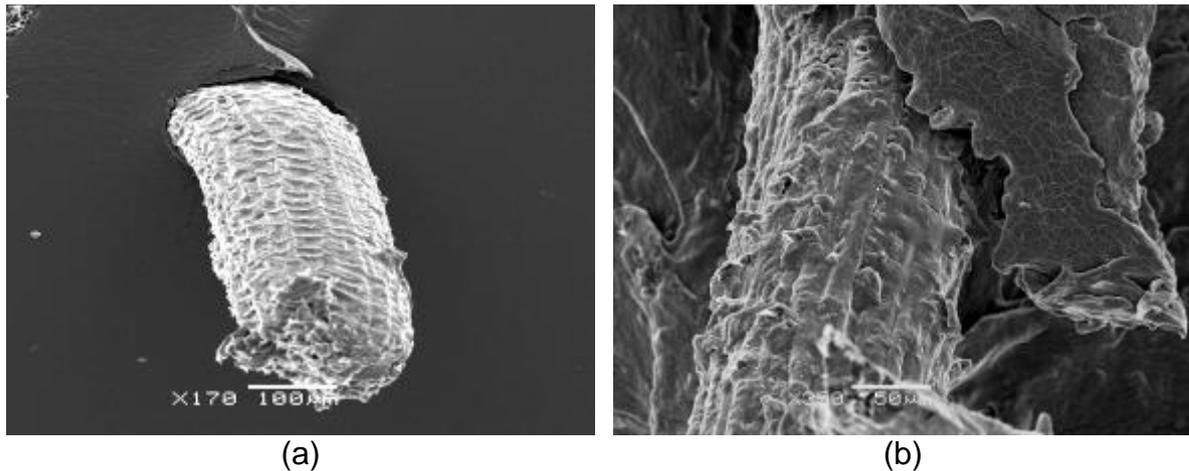


FIGURA 65 – DETALHE DA FIBRA DE COCO NA MATRIZ DE MILHO (a) COM TRATAMENTO 5% FIBRA E (b) SEM TRATAMENTO 5% FIBRA  
FONTE: A autora (2011)

Na Figura 66 é mostrado um compósito de milho com tratamento, pode observar-se as marcas na matriz pela rugosidade da superfície da fibra de coco quando foi desprendida durante o ensaio de tração. As marcas são muito bem definidas, o que significa que a fibra estava ancorada e bem aderida à matriz.

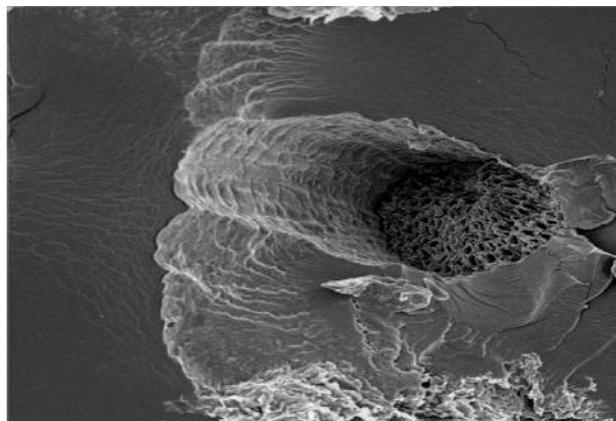


FIGURA 66– MARCAS DA SUPERFÍCIE DA FIBRA DE COCO NA MATRIZ DE AMIDO DE MILHO COM TRATAMENTO TÉRMICO  
Aumento X120 100 MM  
FONTE: A autora (2011)

A Figura 67 corresponde ao compósito de milho sem tratamento, mostrando o orifício causado pela separação da fibra. Não se observa claramente as marcas como na figura anterior, o que demonstra que a fibra não apresentou boa adesão na matriz.

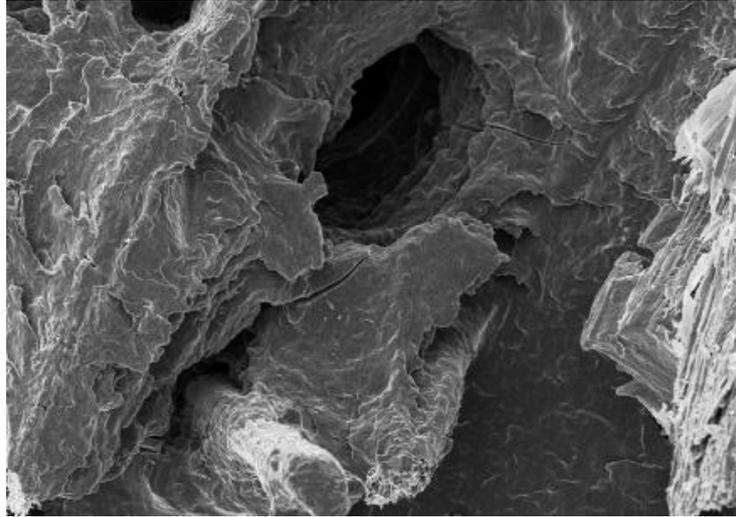


FIGURA 67 – VAZIO CAUSADO PELO DESPRENDIMENTO DA FIBRA NO COMPÓSITO DE AMIDO DE MILHO SEM TRATAMENTO  
Aumento X110 100 MM  
FONTE: A autora (2011)

#### 4.3.6 FTIR-ATR dos biocompósitos

A espectroscopia de FTIR-ATR permite determinar as mudanças na estrutura molecular do amido na conformação helicoidal, cristalinidade, retrogradação e conteúdo de água (PEREIRA, 2008).

A Figura 68 mostra o espectro da matriz e dos compósitos de amido termoplástico de mandioca com as diferentes proporções de fibra de coco. O espectro de amido nativo também é apresentado para comparação.

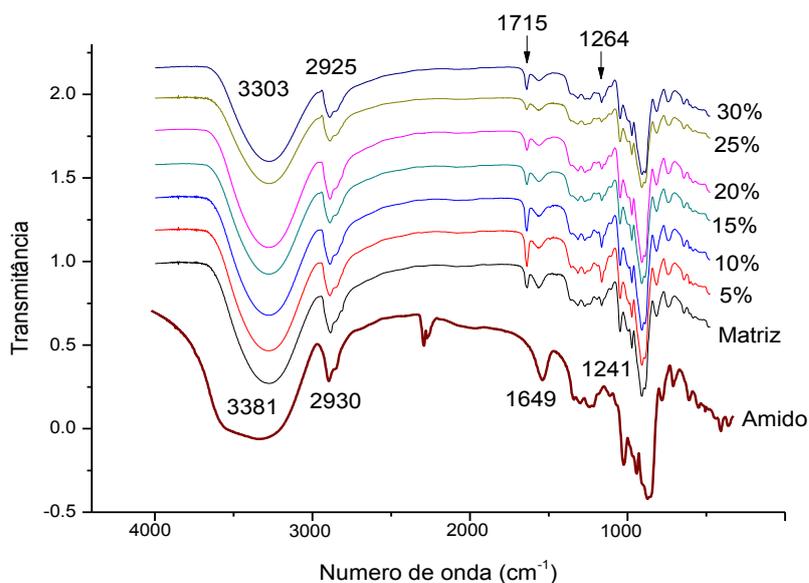


FIGURA 68 – ESPECTROS FTIR-ATR DA MATRIZ E OS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA  
 FONTE: A autora (2011)

Em geral o espectro de amido e os espectros dos TPS apresentam certa similaridade, o que permite sugerir que a interação entre o amido e a glicerina durante a plastificação, não ocasiona mudanças químicas, somente apresentando mudanças nas atrações moleculares, como foi reportado por AVILÉS, (2006). Durante o processo de formação do amido termoplástico, os grupos hidroxila da glicerina rompem as pontes de hidrogênio entre as moléculas de amido (SHI *et al.*, 2007; MA *et al.*, 2009).

A matriz e os biocompósitos apresentam uma banda relacionada à presença de grupos  $-OH$  entre  $3000$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ , esta banda é de intensidade diferente no amido nativo e nos biocompósitos. Nos biocompósitos esta banda é menos intensa, indicando o menor número de interações com ligações de hidrogênio, quando os pontes de hidrogênio do amido foram parcialmente destruídos pelo plastificante, condição igualmente reportada por CAO *et al.*, (2008). Também esta banda está deslocada para números de onda menores em comparação ao amido nativo. Nos biocompósitos, o fato dessa banda estar deslocada quando se adiciona fibra, sugere que novas interações entre as moléculas de amido nativo e as fibras (SHI *et al.*, 2007; MA *et al.*, 2009).

O pico em  $2925\text{ cm}^{-1}$  relativo ao grupo CH também apresenta diferenças em relação ao amido nativo e diminui sua intensidade conforme diminui a quantidade de fibras, sendo muito fraca na matriz. O mesmo acontece com o pico de absorção de água que ocorre no pico a  $1635\text{ cm}^{-1}$ , que aparece menos larga e menos intensa, conforme aumenta a porcentagem de fibra de coco. TONGDEESOONTORN *et al.*, (2011) reportaram praticamente o desaparecimento deste pico quando foram adicionadas várias concentrações de carboximetilcelulose em filmes de amido termoplástico de mandioca.

Nos biocompósitos e na matriz de mandioca aparece um novo pico muito intenso em aproximadamente  $1720\text{ cm}^{-1}$ , de acordo a WU, (2005) e MA *et al.*, (2009) este pico está relacionado ao estiramento do grupo éster da carbonila. Este pico pode ser devido a desidratação (perda de 2 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ) durante o aquecimento a altas temperaturas como foi reportado por MEDEIROS *et al.*, 2010.

O pico em  $1242\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento do enlace -C-O-C- é muito fraco no amido nativo e nos biocompósitos e a matriz aparece, mais intenso e deslocado em aproximadamente  $1264\text{ cm}^{-1}$ . Este pico está relacionado à deformação axial assimétrica referente ao anel glicosídico das cadeias poliméricas. O enlace glicosídico é susceptível a quebra da cadeia no amido, assim o processo de plastificação utilizando pressão causou a quebra das cadeias do amido granular manifestando-se em um pico mais intenso.

Na Figura 69 são mostrados os espectros FTIR-ATR dos biocompósitos e a matriz para comparar ao espectro do amido de milho granular. Os espectros do amido e dos biocompósitos são muito parecidos, só apresentando um pico relativo à presença da glicerina e alguns deslocamentos.

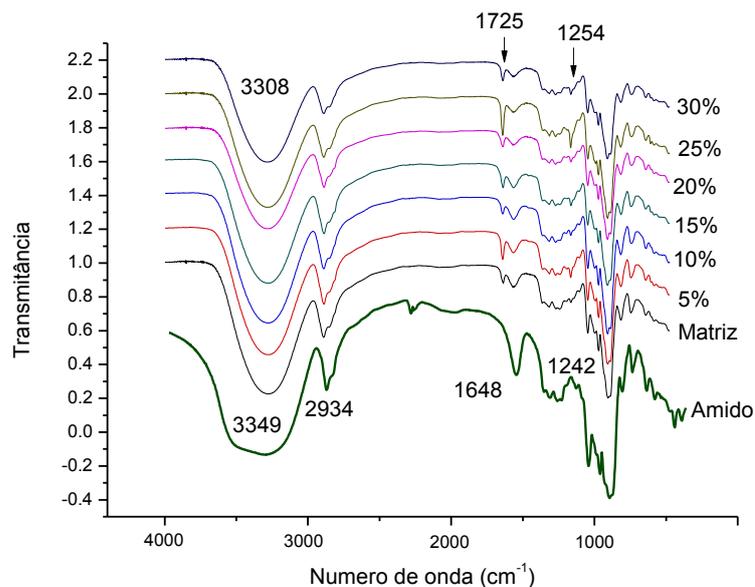


FIGURA 69 – ESPECTROS FTIR-ATR DA MATRIZ E DOS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO  
 FONTE: A autora (2011)

A banda do grupo  $\text{-OH}$  nos compósitos é mais estreita do que no amido nativo, ficando mais estreita e menos intensa conforme aumenta o teor de fibra. Retoma-se a descrição feita para o amido de mandioca, a qual indicou que a banda fica estreita e deslocada para um menor número de onda devido ao debilitamento das uniões intra e intemoleculares do amido durante a plastificação e pela formação de novas interações de ligações de hidrogênio entre o amido, plastificante e fibras, reportado igualmente por DAÍ *et al.*, (2009).

O pico a  $1658\text{ cm}^{-1}$  corresponde à água contida na amostra, que é mais intenso nos amidos nativos e menos nas amostras de amido termoplásticos e sua intensidade diminui com o aumento da quantidade de fibra, o que pode indicar menor umidade nos compósitos. O mesmo comportamento foi observado para o amido de mandioca e para milho.

Os espectros de FTIR obtido para os biocompósitos de milho são muito similares aos de mandioca. Observa-se nos dois espectros o pico em  $1720\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com XU *et al.*, (2005) e TONGDEESOONTORN *et al.*, (2011) a ligação de ésteres são freqüentemente formadas entre os grupos hidroxila nas ramificações da amilopectina e os grupos  $\text{-OH}$  da molécula do plastificante.

Em geral, os mesmos picos foram observados para biocompósitos de mandioca e de milho, com leves diferenças de número de onda. Os picos em aproximadamente  $1082\text{ cm}^{-1}$  e  $1160\text{ cm}^{-1}$  associados ao estiramento da união C-O do grupo C-O-H no amido nativo se desloca para  $1077\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Outro pico em  $998\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento da união C-O do grupo C-O-C do anel da anidroglicose se desloca para  $993\text{ cm}^{-1}$ . SHI *et al.*, (2007) mencionam que este pico relacionado à ligação do hidrogênio intramolecular do  $C_6$  é sensível à água. Isto também foi reportado por CAO *et al.*, (2008) e YANG *et al.*, (2006). Eles atribuem que o deslocamento para número de onda menor é devido à forte interação das pontes de hidrogênio e à adição de fibra resulta em novas interações entre as cadeias do amido e a celulose da fibra.

#### 4.3.7 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X tem sido utilizada para estudar as mudanças cristalinidade que ocorrem durante a plastificação e devidas também à retrogradação por envelhecimento (SHI *et al.*, 2007).

Na Figura 70 são apresentados os difratogramas de raios X dos biocompósitos e a matriz elaborados a partir de milho.

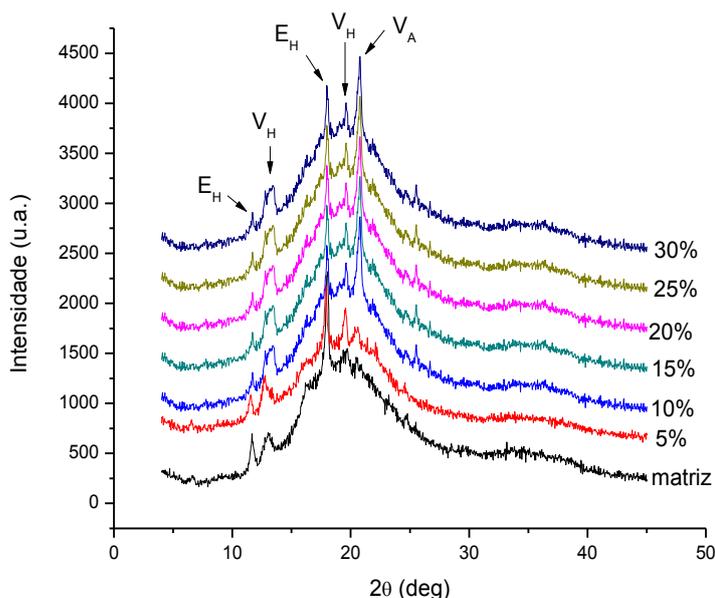


FIGURA 70 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MATRIZ E OS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO COM FIBRAS DE COCO  
 FONTE: A autora (2011)

Existe uma mudança completa nos perfis do difratograma dos biocompósitos comparado com o perfil do amido granular (item 4.2.2), o que confirma a desestruturação do amido granular e a eficiência do processamento realizado visto que não há cristalinidade residual. Durante o processo de plastificação, a forte interação entre grupos hidroxila da molécula de amido foi substituída por ligações de hidrogênio formadas entre o plastificante e o amido (YANG *et al.*, 2006). A cristalinidade tipo-A, própria do amido de milho desapareceu e se formaram os polimórficos V e E.

A identificação de picos nos difratogramas foi realizada baseando-se nos dados reportados por VAN SOEST *et al.*, (1996); TEIXEIRA *et al.*, (2009); CORRADINI *et al.*, (2005). Foi identificado o padrão cristalográfico tipo  $V_H$  de acordo com ZOBEL, (1988) VAN SOEST *et al.*, (1996) que possui uma rede cristalina com hélices de amilose mais hidratadas em comparação a  $V_A$ . Outros pesquisadores como YANG *et al.*, 2006; HULLEMAN *et al.*, 1998; CORRADINI *et al.*, 2007 reportaram esse tipo de cristalinidade em diversos amidos termoplásticos.

Outro tipo de padrão cristalográfico identificado foi o tipo  $E_H$ , de acordo com TEIXEIRA (2007), este tipo de cristalinidade tem um pico característico em  $2\theta \sim 18,2^\circ$  e aparece quando a umidade é baixa. Como as amostras foram secas em estufa a  $60^\circ\text{C}$ , possivelmente a perda de umidade afetou as cadeias de amilose e se refletiu no tipo de cristalinidade. Da RÓZ (2004) encontrou em amido termoplástico de milho a cristalinidade tipo  $E_H$  em picos a  $12,0^\circ$  ( $2\theta$ ) e  $18,4^\circ$  ( $2\theta$ ) e ainda a presença do padrão cristalográfico  $V_A$ , B e  $V_H$  na mesma amostra.

Em  $2\theta \sim 20,4^\circ$  aparece um pico muito forte na matriz sendo mais intenso nos compósitos conforme aumenta a proporção de fibra de coco. De acordo com VAN SOEST *et al.*, (1996), este pico corresponde à cristalinidade tipo  $V_A$  (anidro). Este tipo de padrão pode ser devido à diminuição no conteúdo de umidade com o aumento da quantidade de fibra. CHANG *et al.*, (2000); FAMÁ *et al.*, (2009) afirmam que o incremento da fase cristalina de um material semi-cristalino está altamente relacionada com a diminuição no conteúdo de umidade.

TEIXEIRA *et al.*, (2009) estudaram amostras de nanocompósitos de amido de mandioca e observaram um pico de difração  $2\theta = 26,0^\circ$  e concluíram que este pico se torna mais intenso conforme aumenta a quantidade de nanofibra. Este pico

também foi detectado nesta pesquisa nos difratogramas das amostras de ambos tipos de amido termoplástico (milho e mandioca).

DAI *et al.*, (2010) reportam também padrão de cristalinidade tipo V<sub>A</sub> e E<sub>H</sub> em amido termoplástico de milho com picos nos mesmos ângulos que os encontrados nesta pesquisa.

O grau de desestruturação e fusão do amido granular é regulado pelo conteúdo de plastificante e pelas condições de processamento (cisalhamento, viscosidade, temperatura), o que afeta a cristalinidade final dos materiais a base de amido termoplástico. A cristalinidade residual é afetada pelas condições de processamento (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997). Outro fator que determina o tipo de cristalização é o envelhecimento (retrogradação).

CORRADINI *et al.*, (2005) afirma que a formação de estruturas cristalinas V ou B no amido termoplástico depende da razão amilose/amilopectina e das condições de armazenamento com o tempo.

VAN SOEST e VLIEGENTHART, (1997) concluíram que quando a estrutura granular do amido não é completamente destruída, obtém-se uma matriz termoplástica com deficiente estruturação de suas cadeias e conseqüentemente, propriedades mecânicas inferiores. Além disso, a cristalinidade residual devida a incompleta desestruturação do grão de amido não adiciona resistência ao material

Estabelecer um padrão de difração bem definido não é fácil e pode não existir uma exata correspondência nos picos dos amidos termoplásticos encontrados por outros pesquisadores. Há variação da ocorrência de picos que dependem da origem do amido, tipo de processamento, condições de acondicionamento além de outras variáveis. Também, às vezes não se podem determinar com exatidão os picos relativos ao amido e à fibra vegetal porque existe interferência da cristalinidade da fibra de celulose que se sobrepõe à cristalinidade do amido (TEIXEIRA *et al.*, 2005).

Na Figura 71 são apresentados os difratogramas de raios X da matriz e dos compósitos elaborados a partir de mandioca.

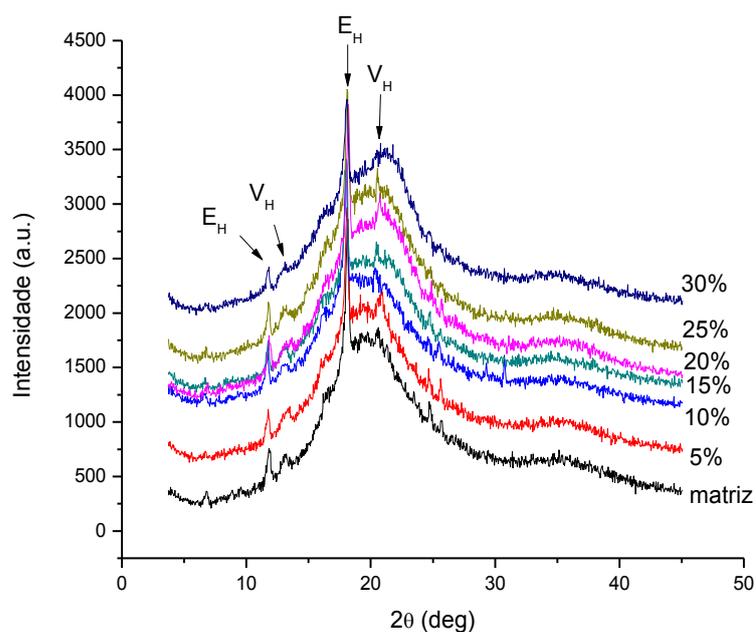


FIGURA 71 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MATRIZ E OS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA COM FIBRAS DE COCO  
 FONTE: A autora (2011)

Observa-se que o processo de plastificação direta em prensa utilizando temperatura, pressão e plastificante causou desestruturação granular, mudando o perfil característico tipo-C do amido nativo para o tipo  $V_H$ . DAI *et al.*, (2009) mencionam que a cristalinidade tipo  $V_H$  pode se transformar em  $V_A$  em condições de desidratação e vice versa. Eles mencionaram que amostras de amido termoplástico expostas por 90 dias ao ar com umidade relativa de 50% a cristalinidade  $V_A$  inicial mudou para  $V_H$  devido à hidratação. Assim, é importante reportar as condições de acondicionamento em que foram colocadas as amostras já que esse parâmetro tem influência sobre a cristalinidade do material.

Outro tipo de padrão de cristalinidade que aparece no amido termoplástico é o  $E_H$ , VAN SOEST e KNOOREN (1997) afirmaram que este tipo de cristalinidade não é considerado estável e, geralmente como o tempo de estocagem, ocorre a conversão de tipo  $E_H$  para  $V_H$ .

VAN SOEST *et al.*, (1996) afirmaram que temperatura de processamento e o tempo de residência e velocidade de resfriamento afetam o padrão cristalográfico final. A cristalinidade tipo  $E_H$  se promove quando se aumenta a temperatura e o tempo de residência. Neste estudo, o tempo, a temperatura e a velocidade de

esfriamento contribuíram na formação de estruturas tipo  $V_H$  e  $E_H$  que foram os padrões cristalográficos predominantes tanto nos biocompósitos amido de milho como nos de mandioca.

É notório mostrar os picos agudos que se apresentaram nos difratogramas uma vez que NETO, (2004) afirma que quanto maior o número de cristais em um plano de uma estrutura, os picos de difração de raios X mais intensos e estreitos serão.

Na tabela 12 se apresentam os valores de cristalinidade relativa para os biocompósitos e a matriz de mandioca e de milho. Pode observar se que o aumento da proporção de fibra de coco na matriz causou um aumento da cristalinidade relativa. Os compósitos elaborados com amido de mandioca apresentaram maior cristalinidade relativa em comparação com os elaborados com milho.

TABELA 12 – CRISTALINIDADE RELATIVA DOS BIOCAMPÓSITOS DE MANDIOCA E MILHO

<b>Mandioca</b>	<b>Cristalinidade relativa (%)</b>	<b>Milho</b>	<b>Cristalinidade Relativa (%)</b>
Matriz	0,39	Matriz	0,42
5%	0,42	5%	0,42
10%	0,44	10%	0,43
15%	0,46	15%	0,43
20%	0,46	20%	0,44
25%	0,55	25%	0,49
30%	0,62	30%	0,52

FONTE: A autora (2011)

#### 4.3.8 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica é uma técnica apropriada para estudar a estabilidade térmica de polímeros, e ajuda também a determinar o limite máximo de temperatura de processamento que pode ser utilizado sem ocorrer à decomposição do material (MANO *et al.*, 2003).

Na Figura 72, mostra as curvas TG para a matriz de amido de milho e para os biocompósitos.

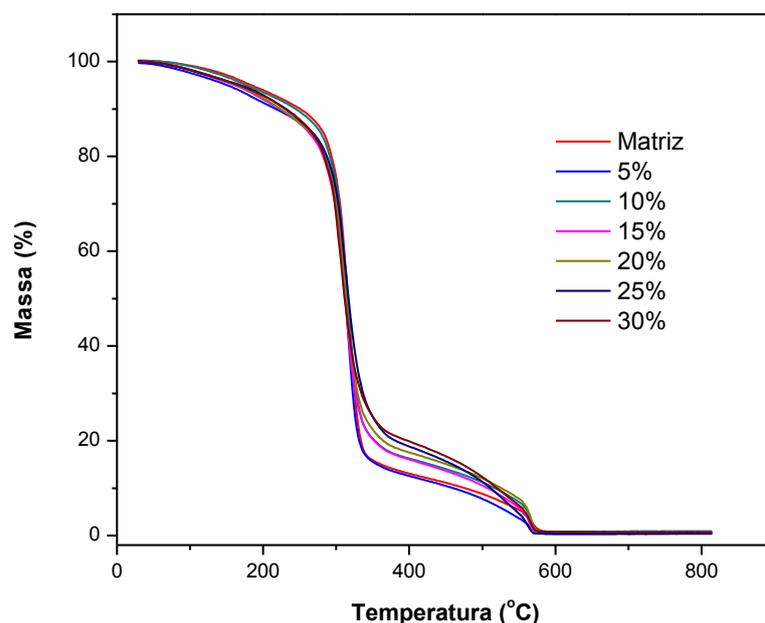


FIGURA 72 – CURVAS TG OBTIDAS PARA OS BIOCAMPÓSITOS E PARA A MATRIZ DE AMIDO DE MILHO  
 FONTE: A autora (2011)

Observa-se que a liberação de umidade e do glicerol é evidenciada na curva TG, foi gradativa e ocorre desde a temperatura ambiente até aproximadamente 200°C. De acordo com MATOS e MACHADO, (2004) e MENDES, (2009) a análise TG permite avaliar com precisão a presença de umidade e de outros voláteis em materiais poliméricos. As curvas TG da matriz e dos compósitos foram sobrepostas. A região de pirólise ativa das fibras lignocelulósicas ocorre na faixa de 220°C até 530 °C, a qual pode variar dependendo do tipo de fibra e das condições empregadas na análises (TOMCZK *et al.*, 2007). A partir das curvas TG e DTG, foram determinados alguns parâmetros para todas as fibras estudadas: temperatura de degradação no pico máximo,  $T_{onset}$  (temperatura de início de degradação térmica), e % de perda de massa.

A Figura 73 corresponde à derivada (DTG) da TG dos compósitos de amido de milho, e podem ser percebidos dois eventos térmicos, o primeiro evento começa depois de 300°C e o segundo depois de 500 °C. Estes picos concordam aos reportados por RUDNIK (2007) para biocompósitos reforçados com linho. Em geral, a desidratação e a despolimerização são os principais processos associados com os

mecanismos de degradação de polissacarídeos (AGGARVAL *et al.*, 1997; RUDNIK, 2007). Na Figura 73 podem ser verificados os dois eventos de degradação e a temperatura de decomposição máxima destes eventos apresenta leve variação na matriz termoplástica e nos compósitos.

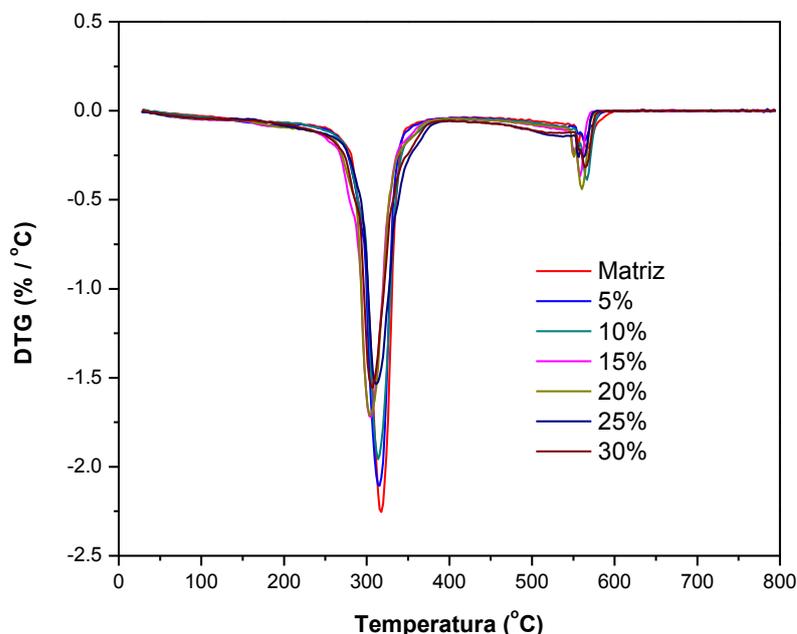


FIGURA 73 – CURVAS DTG DA MATRIZ E COMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO  
FONTE: A autora (2011)

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da análise termogravimétrica se apresentam os valores de temperatura de degradação,  $T_{onset}$  (temperatura de início de degradação térmica), e a porcentagem de perda de massa.

TABELA 13 – RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA DA MATRIZ E OS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO

Tipo de amostra	Temperatura de degradação 1º Pico DTG	Temperatura de onset °C	Perda de massa %	Temperatura de degradação 2do Pico TG	Perda de massa %
Matriz	317,6	300,1	86,0	564,4	13,6
5%	314,9	296,7	87,0	564,7	12,2
10%	313,9	296,6	85,9	564,6	13,1
15%	311,5	294,5	85,3	562,2	13,8
20%	310,8	293,7	84,8	562,5	14,6
25%	308,2	292,1	84,2	562,7	15,3
30%	307,8	288,4	83,0	564,9	16,0

onset: Ponto de interseção entre as tangentes às curvas antes e após o início da transição.

FONTE: A autora (2011)

Comparando os valores dos parâmetros obtidos para a matriz com os valores obtidos para os compósitos, observa-se que a presença da fibra de coco na matriz de amido termoplástico não influencia significativamente o valor de  $T_{onset}$ , porém a perda de massa diminuiu conforme aumentou a proporção de fibra o que denota interação química entre a matriz de amido termoplástico e a fibra de coco devido à similaridade química. CURVELO *et al.*, (2001) mencionaram que os valores de  $T_{onset}$  podem ser iguais em amostras e o que varia é a umidade de equilíbrio entre elas. Como consequência, isto pode produzir resultados diferentes de perdas de massa. Ao aumentar o teor de fibra na matriz a perda de massa diminuiu, esta tendência também foi reportado por MA *et al.*, (2005) e PRACHAYAWARAKORN *et al.*, (2010). No entanto, a temperatura de decomposição do segundo pico não mostra tendência alguma, mas a perda de massa aumentou conforme aumentou a quantidade fibra. Quanto maior a proporção de fibra, maior porcentagem de cinzas e resíduos inorgânicos é formada.

Na Figura 74 são apresentadas as curvas TG da matriz de amido de mandioca e os biocompósitos.

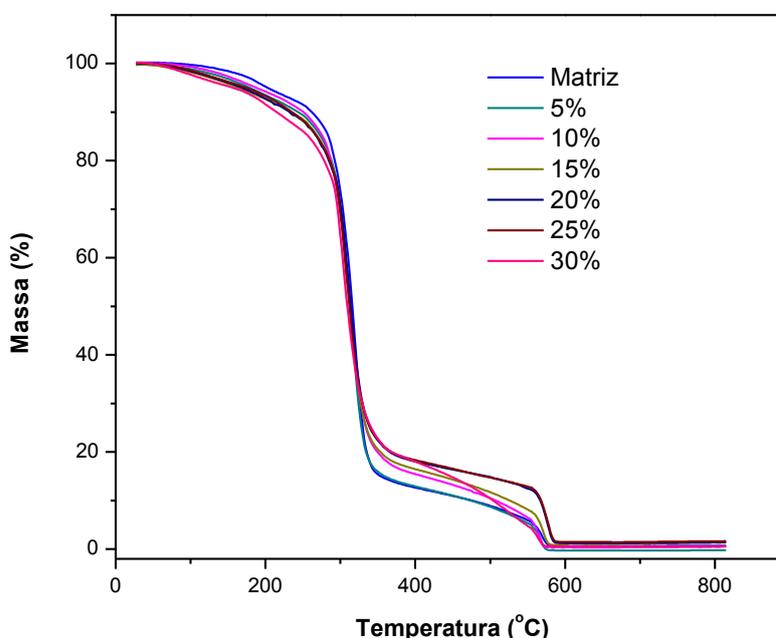


FIGURA 74 – CURVAS TG DOS BIOCOMPÓSITOS E A MATRIZ DE AMIDO DE MANDIOCA  
FONTE: A autora (2011)

As curvas da TG da matriz de mandioca e dos compósitos parecem muito parecidas e aparecem sobrepostas. Da mesma forma como acontece com os

biocompósitos de milho, a matriz e os biocompósitos de mandioca exibiram uma perda gradativa na faixa de 25°C até 200 °C associada com a perda de água e de glicerol (o ponto de ebulição do glicerol é 198 °C). A menor perda de massa da matriz e dos compósitos é explicada pela secagem destas amostras em estufa a 60°C. GÓMEZ *et al.*, (2006) também reportam ausência de perda de massa por umidade, e atribuem isso às condições de processamento.

De acordo a MA *et al.*, (2005); PRACHAYAWARAKORN *et al.*, (2010) e PHATTARAPORN *et al.*, (2010) a adição de fibra na matriz melhora a estabilidade térmica quando se consegue boa adesão entre a fibra e a matriz, o que diminui a perda de massa na amostra. Outros autores reportaram também melhora na estabilidade térmica do amido termoplástico quando se agregam fibras naturais (PHATTARAPORN *et al.*, 2010; RUSECKAITE e JIMENEZ, 2003; CORRADINI *et al.*, 2009).

A Figura 75 mostra as curvas DTG da matriz de mandioca e dos biocompósitos.

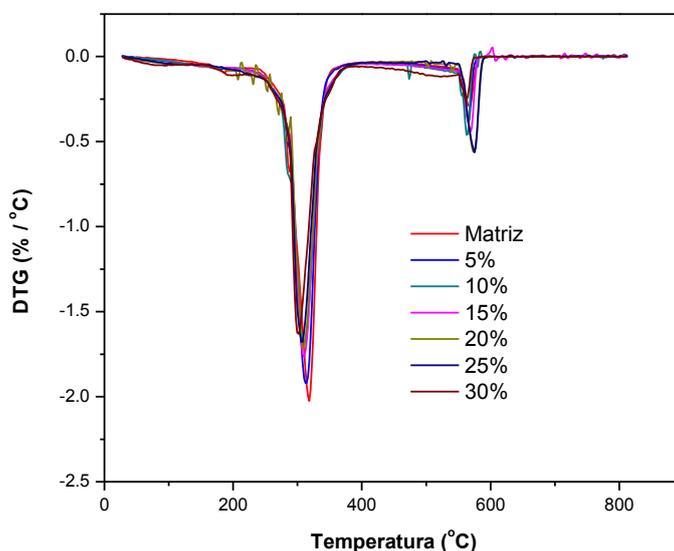


FIGURA 75 – CURVAS DTG DA MATRIZ E BIOCOPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA

FONTE: A autora (2011)

Observa-se que os materiais elaborados com amido de mandioca e milho apresentaram comportamento térmico similar. Estão presentes dois processos

endotérmicos, o primeiro em torno de 300-320°C correspondente a degradação da fração do amido termoplástico e da celulose, o segundo em 560-580 °C á degradação da lignina e de resíduos carbonáceos, e não existe ponto de inflexão devido à perda de água. DAVALLENCOURT *et al.*, (1996); DOBIRCAU *et al.*, (2009) atribuem o segundo pico de degradação à formação de alcatrão que é o maior componente da massa residual.

De acordo com AVÉROUS e BOQUILLON, (2004) a temperatura de degradação dos compósitos está próxima aos valores de degradação de cada componente individual, ou seja, entre os valores de degradação da fibra e da matriz.

Na Tabela 14 são apresentados os valores de perda de massa, temperatura de degradação e *onset* para os biocompósitos e a matriz de amido mandioca.

TABELA 14 – RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA MATRIZ E OS COMPÓSITOS DE MANDIOACA

<b>Tipo de amostra</b>	<b>Temperatura de degradação 1er Pico DTG</b>	<b>Temperatura °C onset</b>	<b>Perda de massa %</b>	<b>Temperatura de degradação 2do Pico DTG</b>	<b>Perda de massa %</b>
Matriz	319.4	295.9	89.0	568.1	10.3
5%	314.9	293.7	88.9	562.9	11.3
10%	312.2	293.1	86.7	565.3	12.8
15%	311.9	292.4	85.6	571.0	13.2
20%	310.6	291.8	83.8	575.5	14.8
25%	309.1	290.2	83.3	576.8	15.2
30%	305.9	288.8	82.2	564.3	16.2

FONTE: A autora (2011)

A perda de massa do primeiro pico diminui conforme aumenta a proporção de fibra na matriz, o que denota interação entre os componentes (fibra e matriz). Além disso, a perda de massa relacionada à presença de material inorgânico incrementou com o aumento da quantidade de fibra.

A temperatura de degradação *T<sub>onset</sub>* diminuiu com o teor de fibra de coco na matriz o que indica que a adição de fibra não melhorou a estabilidade térmica. LEE *et al.*, (2009) reportaram que a incorporação de fibra de kenaf na matriz reduziu a estabilidade térmica e incrementou a quantidade de cinzas residuais.

De acordo com TEIXEIRA *et al.*, (2009) a temperatura inicial de decomposição pode ser atribuída à despolimerização do amido e da celulose. Esses autores reportam valores de decomposição de 280 °C para biocompósitos de mandioca reforçados com nanofibras de celulose.

AVÉROUS e BOQUILLON, (2004); AVÉROUS *et al.*, (2004) reportaram que as diferenças de perda de massa na temperatura onset podem ser devidas à variações na umidade de equilíbrio e à cristalinidade do reforço. A adição de celulose cristalina ou fibra vegetal na matriz de amido diminui o caráter polar e o teor de umidade devido às diversas interações interpostas pelas fibras que ocupam o local original da água na matriz. Portanto, a perda de massa decresce com o aumento da proporção de fibra.

#### 4.3.9 Análise termo-dinâmico mecânico (DMA)

A análise de DMA permite conhecer o comportamento viscoelástico dos materiais em uma grande faixa de temperatura.

Na Figura 76 e apresentado o factor de amortecimento (Tan  $\delta$ ) em função da temperatura para a matriz de amido de mandioca e para os compósitos com diferentes teores de fibras de coco.

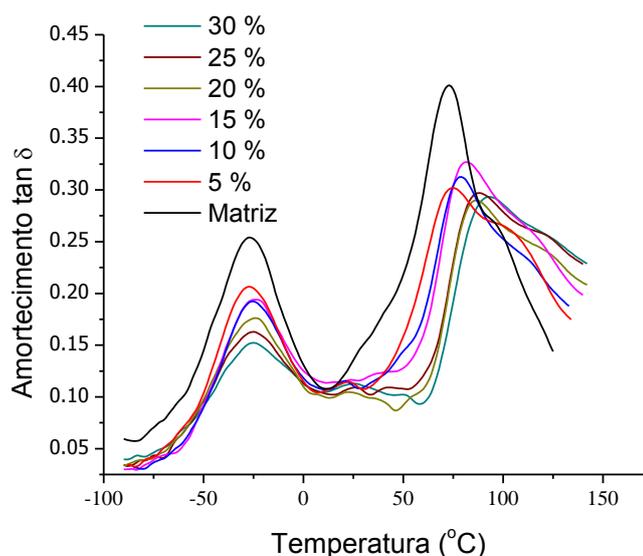


FIGURA 76 – FATOR DE AMORTECIMENTO (TAN  $\delta$ ) DOS BIOCOPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA  
FONTE: A autora (2011)

É possível observar dois picos, os quais indicam que os materiais têm duas fases de relaxação. De acordo com a literatura (BELHASSEN *et al.*, 2009; CORRADINI *et al.*, 2005; FAMÁ *et al.*, 2009) esta primeira relaxação ( $\beta$ ) abaixo da temperatura ambiente corresponde a uma fase pobre em amido e rica em glicerol. O amortecimento ( $\tan \delta$ ) para a relaxação  $\beta$  sofre uma pequena variação (2 °C) para menores valores à medida que se aumenta o teor de fibras no biocompósito. De acordo com SHI *et al.*, (2007) nesta região inicia-se a mobilidade de grupos e de segmentos de cadeia curta.

O segundo processo de relaxação ( $\alpha$ ) está relacionado à temperatura de transição vítrea da fase rica em amido termoplástico de mandioca, a qual sofre um deslocamento para maiores valores de temperatura à medida que se aumenta a concentração de fibra de coco na composição. Este comportamento também foi reportado por BELHASSEN *et al.*, (2009) em compósitos de amido termoplástico reforçados com fibra de esparto (*Stipa tenacissima*), que é uma gramínea.

AVÉROUS *et al.*, (2001); BELHASSEN *et al.*, (2009) e PHATTARAPORN *et al.*, (2010) estabelecem que o deslocamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para temperaturas maiores pode ser associado com a restrição ou diminuição da mobilidade das cadeias do polímero devido às fortes interações moleculares entre a fibra e a matriz, ou seja, melhor adesão interfacial. Outra observação importante é a diminuição da intensidade dessa transição ( $\tan \delta$ ) com a incorporação de fibras na matriz de amido. TAIB *et al.*, (2009), FAMÁ *et al.*, (2009) observaram a diminuição na altura dos picos de  $\tan \delta$  com a adição de fibras a matrizes poliméricas e concluíram que é devida à restrição de movimento nas moléculas do polímero na proximidade da matriz e da fibra confirmando o efeito de reforçador das fibras. CORRADINI *et al.*, (2009) também reporta diminuição na magnitude da  $\tan \delta$  pela adição de fibras de coco em matriz de amido/glúten/glicerol, sugerindo uma boa adesão interfacial entre as fibras e a matriz.

O módulo de armazenamento é uma medida da rigidez do material. Isto denota uma boa interação da fibra com a matriz provocando uma maior ancoragem das fibras na matriz de amido termoplástico que resulta em uma temperatura mais alta para a transição térmica.

A Figura 77 mostra o módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para os biocompósitos e a matriz de amido de mandioca.

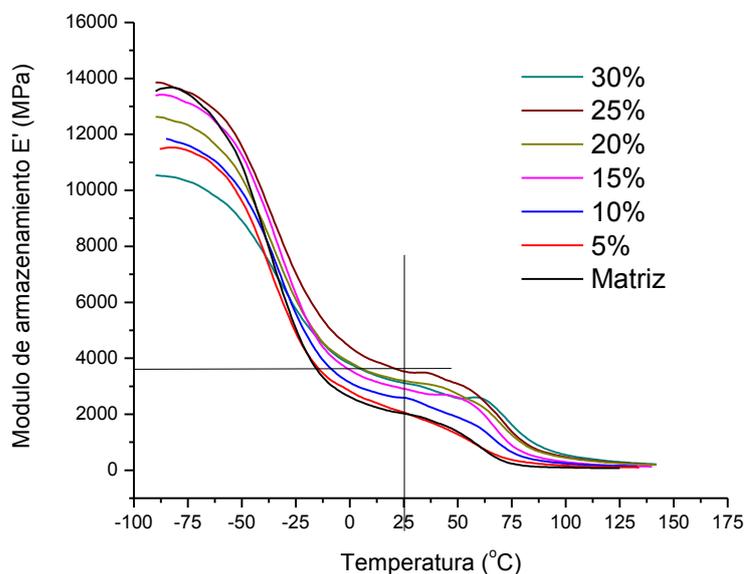


FIGURA 77 – MÓDULO DE ARMAZENAMENTO ( $E'$ ) DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA  
 FONTE: A autora (2011)

Observa-se que o módulo de armazenamento ( $E'$ ) cai gradualmente com o aumento de temperatura. Na região entre 10 e 70 °C o pico de queda pode ser claramente observado e isto pode ser associado à flexibilização ou mobilidade segmentar da matriz de amido termoplástico de mandioca (TAIB *et al.*, 2009).

Em torno de 25°C, os valores de  $E'$  aumentam com o incremento na proporção de fibras até 25%. As fibras aumentam a rigidez do compósito com uma boa interação com a matriz. Possivelmente, quando a quantidade de fibras aumenta para um teor maior do que 30%, a fase matricial de amido termoplástico diminui e, portanto, não é possível obter-se a fase contínua homogênea no compósito. Podendo, prejudicar assim a transferência de carga entre a matriz e as fibras.

A Tabela 15 mostra os valores individuais da análise de DMA para cada composição dos compósitos elaborados a partir de amido de mandioca. A temperatura de transição vítrea (relaxação  $\alpha$ ) reportada na literatura pode ser muito variável já que depende da composição química do polímero, presença de plastificante, adição de carga (fibra), condições do ensaio e outras fibras mais. Por exemplo, PHATTARAPORN *et al.*, (2010) reportaram uma  $T_g$  de 148°C, LIU *et al.*, (

2010) de 99°C, MORIANA *et al.*, (2011) uma Tg de 80°C. As temperaturas de transição vítrea foram tomadas da temperatura máxima do pico na Tan  $\delta$ .

TABELA 15 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE DMA DOS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MANDIOCA

% fibras	Temp. °C relaxação $\beta$	Temp. °C relaxação $\alpha$	E' (MPa)*
Matriz	-27	73	2027
5	-27	75	2066
10	-25	79	2587
15	-24	82	2908
20	-24	86	3198
25	-25	89	3534
30	-25	94	3215

\*A 25 °C

FONTE: A autora (2011)

O fator de amortecimento (Tan  $\delta$ ) em função da temperatura, para compósitos de amido termoplástico de milho reforçado com fibras de coco é apresentado na Figura 78.

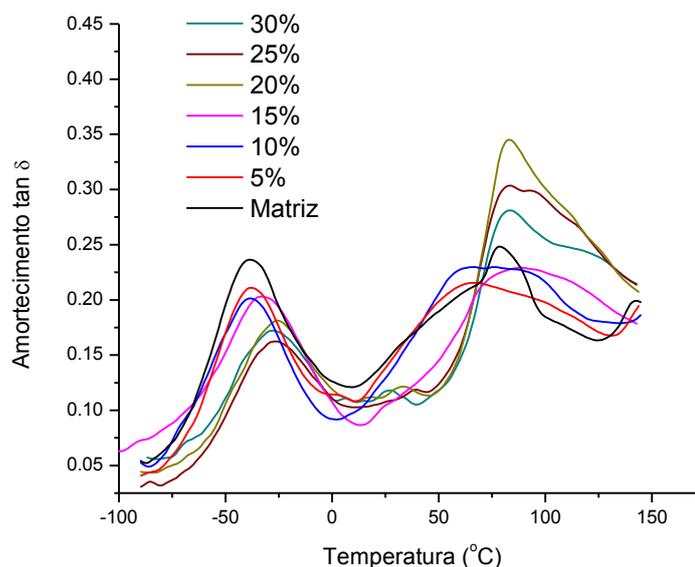


FIGURA 78 – FATOR DE AMORTECIMENTO (TAN  $\delta$ ) DOS BIOCAMPÓSITOS E A MATRIZ DE AMIDO DE MILHO

FONTE: A autora (2011)

A análise de DMA fornece informações sobre os mecanismos de relaxação correlacionados com a composição e microestrutura do compósito (ZUGENMAIER, 2006). A presença dos dois picos na  $\tan \delta$  reforça o já relatado na literatura, ou seja, que o sistema amido-glicerina é um sistema parcialmente miscível e apresenta uma separação de fases (TEIXEIRA, 2007). A relaxação  $\alpha$  para o caso do compósito com amido de milho revela que a matriz é bem menos homogênea em comparação com o amido de mandioca. Isso pode ser visto pelas transições térmicas que apresenta picos largos e outros menos definidos na variação do amortecimento com relação à temperatura e parece mais apropriado falar em uma faixa de temperatura de transição vítrea do que apenas um pico único. Isto já era esperado em virtude do amido de milho possuir menos amilopectina do que o amido de mandioca, conforme amplamente relatado na literatura. De acordo com MARTINS *et al.*, (2002) quando os picos são mais estreitos, denotam maior homogeneidade do material, ou seja, melhor é a dispersão de carga (fibra) na matriz. O reforço de fibras começa a fazer uma modificação mais sensível nas propriedades térmicas do compósito apenas acima de 15%.

Para o caso dos compósitos de milho o amortecimento ( $\tan \delta$ ) para a relaxação  $\beta$  apresenta uma maior variação (16°C) para menores valores à medida que se aumenta o teor de fibras no biocompósito em comparação aos compósitos de mandioca.

Na Figura 79 é apresentado o módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos compósitos de milho em função da temperatura.

Como o módulo  $E'$  é uma medida da rigidez dos materiais, pode ser observado que as fibras de coco causaram um reforço com aumento do módulo de armazenamento, embora os compósitos apresentassem menor rigidez em relação aos compósitos de amido de mandioca. VALLEJOS *et al.*, (2010) também reportaram maiores valores de módulo  $E'$  para compósitos elaborados com amido de mandioca (reforçados com bagaço) em comparação com os materiais elaborados com amido de milho.

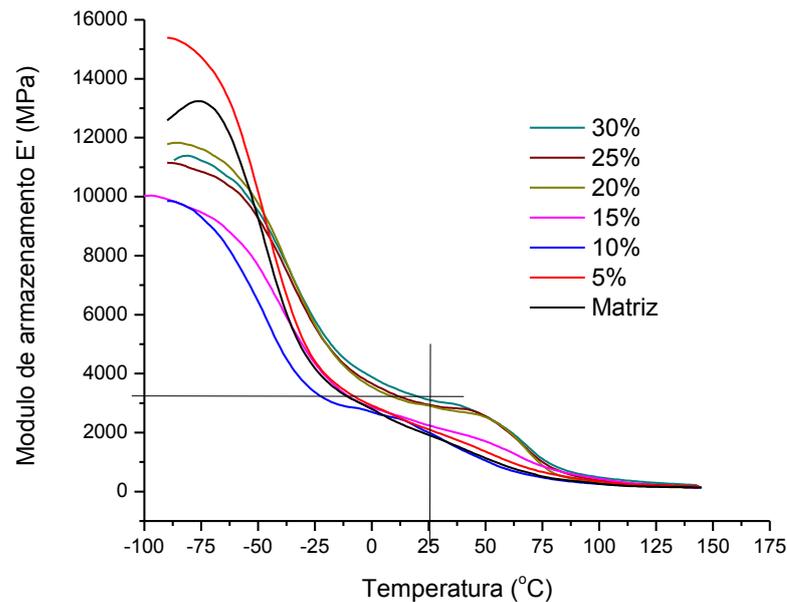


FIGURA 79 – MÓDULO DE ARMAZENAMENTO (E') DOS BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO  
 FONTE: A autora (2011)

A tendência no incremento no módulo de armazenamento ou elástico pela adição de fibras que atuam com reforço tem sido amplamente discutida por vários autores como BELHASSEN *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2010). De acordo com MORIANA *et al.*, (2011) as propriedades dinâmico mecânicas podem ser correlacionadas com os resultados dos ensaios mecânicos tradicionais (tração, impacto) e a melhora nestas propriedades pode ser especialmente promovido quando existe boa interação entre a matriz e a fibra, devido à similaridade química. O que pode ser comprovado tanto na análise DMA e no ensaio de tração é que quando há maior quantidade de fibra no compósito, maiores valores de resistência mecânica são alcançados.

A Tabela 16 mostra os resultados da análise termo-dinâmico-mecânico dos biocompósitos de amido de milho.

TABELA 16 – RESULTADOS DA ANÁLISE DMA DOS BIOCAMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO

% fibras	Temp. °C relaxação $\beta$	Temp. °C relaxação $\alpha$	E' (MPa)*
Matriz	-38	79	1932
5	-37	67	2103
10	-37	75	2086
15	-31	82	2258
20	-26	83	2914
25	-26	83	2965
30	-26	84	3118

\*A 25 °C

FONTE: A autora (2011)

Segundo CASSU e FELISBERTI, (2005); CORRADINI *et al.*, (2007); MARTINS *et al.*, (2002) a relaxação  $\alpha$  na  $\tan \delta$  cujo valor máximo está relacionado com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias se torna restrita pela coesão molecular devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias. Os compósitos de amido termoplástico de milho não apresentaram uma tendência marcante de aumento na  $T_g$  com o aumento da adição de fibra. Conforme o reportado por TAIB *et al.*, (2009) o deslocamento da  $T_g$  para maiores temperaturas pode ser devido à restrição da mobilidade de segmentos das moléculas do polímero nas proximidades da fibra que é ocasionada por diversas interações moleculares.

## 5 CONCLUSÕES

- Os resultados desta pesquisa indicam que é possível elaborar compósitos de amido de mandioca e de amido de milho plastificados com glicerina e reforçados por fibras de coco verde.
- O processo de termoplastificação em prensa é um processo inovador, sendo viável para produzir biocompósitos resistentes com até 30% de fibras. A plastificação se realiza em uma etapa e não requer o uso do cisalhamento mecânico, ou uso de solvente, nem incorporação de água.
- Os compósitos apresentaram boa transparência e distribuição homogênea das fibras de coco nas matrizes de amido termoplástico.
- As propriedades mecânicas (resistência a tração, módulo de elasticidade) dos biocompósitos mostraram a tendência de aumentar e o alongamento a reduzir com o incremento na proporção de fibra de coco.
- O tratamento térmico (*annealing*) realizado após a confecção das placas de biocompósitos permitiu desenvolver materiais com maior resistência mecânica e menor alongamento comparado aos compósitos sem tratamento que foram flexíveis e com menor resistência à tração. O tratamento térmico melhorou a aderência fibra/matriz.
- O tipo de fratura nos corpos de prova de ensaio de tração foi diferente nos compósitos com tratamento térmico e sem tratamento.
- A incorporação de fibra de coco verde nos compósitos causou diminuição na absorção de água e inchamento em espessura.
- O teor de fibra afetou a absorção umidade do ar dos compósitos em ambiente de umidade relativa de 75%, quanto maior quantidade de fibra, menor a absorção.
- Não houve mudança na composição química dos amidos termoplásticos pelo processo de termoplastificação.
- O padrão cristalográfico predominante nos biocompósitos e a matriz foi  $V_H$  e  $E_H$ . A cristalinidade aumentou conforme se incrementou a quantidade de fibra de coco.

-O módulo de armazenamento aumentou e a magnitude da  $\tan \delta$  diminuiu com o incremento de fibra para os biocompósitos de mandioca.

-Os biocompósitos elaborados com amido de mandioca apresentaram maior resistência mecânica, maior absorção de água e inchamento, maior valor de umidade de equilíbrio, maior cristalinidade, e maiores valores de módulo de armazenamento em relação aos compósitos elaborados com amido de milho. A diferença no teor de amilose/amilopectina entre os amidos possivelmente é a causa no desempenho diferente.

#### VANTAGENS DO MÉTODO DE ELABORAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS:

- A plastificação se realiza em uma etapa.
- Não requer do cisalhamento mecânico.
- Não precisa adicionar água.
- Não requer uso de solventes.
- Pode-se utilizar tamanho de fibra grande.
- Permite plastificar tecidos de malha.
- O equipamento (prensa) tem menor custo de investimento e manutenção.

#### RECOMENDAÇÕES

- Utilizar diferentes tamanhos de fibra, para verificar o efeito do tamanho nas propriedades mecânicas.
- Avaliar outras fibras vegetais nos compósitos de matriz de amido termoplástico.
- Realizar estudos de biodegradação para estabelecer o tempo de decomposição dos biocompósitos.
- Realizar estudos de compostagem para avaliar o tempo necessário para o compósito se torne adubo.
- Realizar testes testes de inflamabilidade para conhecer a resposta dos biocompósitos ao fogo.
- Avaliar o uso dos biocompósitos preparados em diferentes tipos de embalagens.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. Associação brasileira de normas técnicas. NBR 11941 Madeira - Determinação da densidade básica. 2003
- ABNT. Associação brasileira de normas técnicas. NBR 14577. Pasta celulósica e madeira - Determinação do material solúvel em água. 2009. 4p.
- ABNT. Associação brasileira de normas técnicas. NBR 14660. Madeira - Amostragem e preparação para análise. 2010
- ABNT. Associação brasileira de normas técnicas. NBR 14853. Madeira - Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano. 2010. 3p.
- ABNT. Associação brasileira de normas técnicas. NBR 7990 Madeira - Determinação do material solúvel em hidróxido de sódio a 1%. 2001.
- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, 319, 17-25, 1998.
- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda. 288p. 2007.
- ALI, M. Coconut Fibre – A Versatile Material and its Applications in Engineering. Coventry University and Thee University of Wisconsin Milwaukee Centre for by-products utilization, Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. June 28-30, 2010. Main Proceedings, ed. J. Zachar, P. Claisse, T.R. Naik, E. Ganjian. <http://www.claisse.inf/Proceedings.htm>. 2010.
- ALVAREZ V. A., RUSECKAITE R. A., VAZQUEZ, A. Mechanical properties and water absorption behavior of composites made from a biodegradable matrix and alkaline treated sisal fibers. **Journal of Composite Materials**. 37(17):1575-1588. 2003.
- ALVAREZ, V.A.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocompósitos. **Polymer degradation and stability**. 84, 13-21, 2004.
- ANDRÉ, A. **Fibres for strengthening of timber structures**. Technical report. Lulea University of technology. 121p. 2006.

ASASUTJARIT, C.; HIRUNLABH, J.; KHEDARI, J.; CHAROENVAI, S.; ZEGHMATI, B.; CHEUL SHIN. U. Development of coconut coir-based lightweight cement board. **Construction and Building Materials**. 21, 277–288. 2007.

ASTM D 3418. Standard test method for transition temperatures of polymers by thermal Analysis. USA. 1997.

ASTM D 5026. Standard test method for plastics: Dynamic mechanical properties: In tension. 2001.

ASTM E 1131. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. USA. 1993.

ASTM E104-02. 2007. Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. USA.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. **Journal of Macromolecular Science-Polymer reviews**. Vol. 44. No.3, p. 231-274. 2004.

AVÉROUS, L.; DIGABEL, F.L. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate polymers**. Vol. 66. 2006. p. 480-493.

AVÉROUS, L.; HALLEY, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**. 3(3):329–343. 2009.

AVÉROUS, L; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate polymers**. 56, 111-122. 2004.

AVÉROUS, L., FRINGANT, C., MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. **Polymer**. 42, 6565–6572. 2001.

AVILÉS, G. R. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. **Ingeniería y Ciencia**. 2(4):5-24. 2006.

BAKRI, B.; EICHHORN, S. J. Elastic coils: deformation micromechanics of coir and celery fibres. **Cellulose**. 17:1–11. 2010.

BELHASSEN, R.; BOUFI, S.; VILASECA, F.; LÓPEZ, J. P.; MÉNDEZ, J. A.; FRANCO, E.; PÉLACH, M.A.; MUTJÉ, P. Biocomposites based on Alfa fibers and starch-based biopolymer. **Polymers Advanced Technologies**. 20, 1068-1075. 2009.

BENINCA, C. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas**. Dissertação. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 76p. 2008.

BENINCA, C.; DEMIATE, I.M.; LACERDA, L.G.; CARVALHO FILHO, M.A.S.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50°C. **Eclética Química**. 33(3): 13-18. 2008.

BILIADERIS, C. G. Structures and Phase Transitions of Starch in Food Systems. **Food Technology**, 46, 98-109. 1992.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 598p. 1971.

BISANDA, E.T.N.; ANSELL, M.P. Properties of sisal-CNSL composites. **Journal of Materials Science**. 27,1690–1700. 1992.

BRASIL, M. A. M. **Densidade básica e características das fibras da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill e *Maiden* aos 3 anos de idade**. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba. 1976.

BRIGIDA, A.I.S.; CALADO, V.M.A.; GONCALVES, L.R.B.; COELHO, M.A.Z. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**. 79 (4):832-838. 2010.

CALADO, V., BARRETO, D. W., D'ALMEIDA, J. R. M. The effect of a chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. **Journal of Materials Science Letters**. 19, 2151 – 2153. 2000,

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of materials science and engineering**. John & Wiley Sons, Inc. 920p. 2001.

CAO, X.; CHE, Y.; CHANG, P.R.; MUIR, A.D.; FALK, G. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. **eXPRESS Polymer Letters**. 2(7):502-510. 2008.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros**. Artliber Editora Ltda. 277p. 2006.

CANTO, L. B.; PESSAN, L. A. Resistência a tração, flexão e compressão. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. CANEVAROLO, S.V. Artliber Editora Ltda. 448P. 2004.

CARRAHER, CH.E. **Polymer Chemistry. An introduction**. Marcel Dekker, Inc. USA. 688p. 1996.

CARVALHO, K.C.C.; MULINARI, D.R.; VOORWALD, H.J.C.; CIOFFI, M.O.H. Chemical modification effect on the mechanical properties of hips/coconut fiber composites. **BioResources**. 5(2):1143-1155. 2010.

CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**. 28(2):255-262. 2005.

CEREDA, M.P.; FRANCO, C.M.; DAIUTO, É. R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S.B.S. Propriedades gerais do amido. **Série Culturas de Tubérculos Amiláceas Latinoamericanas**. V.I. São Paulo: Fundação Cargill, 204p. 2002.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M.; CUTLER, S. Dispersion of wood microfibrils in a matrix of thermoplastic starch and starch-poly(lactic acid) blend. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**. 1, 71-77. 2007.

CHANG, P.; CHEA, P. H.; SEOW, C. C. Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of cassava starch films in the glassy state. **Journal of Food Science**. 65(3):445-451. 2000.

COLLINS, P. M.; FERRIER, R. J. **Monosaccharides. Their chemistry and their roles in natural products**. Ed. John Wiley & Sons. 574 pp. 1995

CORRADINI, E.; CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S.; AGNELLI, J.A.M.; MATTOSO, L.H.C. Preparation and characterization of thermoplastic Starch/zein blends. **Material Research**. 10(3):227-231. 2007.

CORRADINI, E.; IMAM, S.H.; AGNELLI, J.A.M.; MATTOSO, L. H.C. Effect of coconut, sisal and jute fibers on the properties of starch/gluten/glycerol matrix. **Journal of Polymers and Environment**. 17, 1-9. 2009.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E.S.; CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S.; MATTOSO, L.H.C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 15(4):268-273. 2005.

CORRADINI, E.; MORAIS, L.C.; ROSA, M.F.; MAZETTO, S.E.; MATTOSO, L.H.C.; AGNELLI, J.A.M. A preliminary study for the use of natural fibers as reinforcement in starch-gluten-glycerol matrix. **Macromolecular Symposio**. 558-564, 2006.

CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B.P.; PALADIN, P.D.; MATTOSO, L.H.C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**. 31(3):837-846. 2009.

CORRADINI, E.; TEXERIRA, E.; MARCONDES, J.A.; MATTOSO, L.H.. **Amido termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 27 pp. 2007.

CUENCA, M.A.G. **A cultura do coqueiro**. Embrapa Tabuleiros Costeiros: Sistemas de Produção 1. Versão Eletrônica. 2007.

CURVELO, A.A.S., CARVALHO, A.J.F., AGNELLI, J.A.M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**. 43, 183-188. 2001.

DAI, H.; CHANG, P. R.; YU, J.; GENG, F.; MA, X. Relationship of thermoplastic starch crystallinity to plasticizer structure. **Starch/Stärke**, 62, 86–89, 2010.

DAI, H.; CHANG, P. R.; YU, J.; GENG, F.; YU, J.; MA, X. Preparation and properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite using N-(2-hydroxyethyl)formamide as a new additive. **Journal of Polymers and Environment**. 17, 225-232. 2009.

DAIUTO, E.R; CEREDA, M.P. Influência da granulometria de grânulos de amido sobre a densidade aparente de extratos atomizados. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicadas**. 27(1):51-56. 2006.

DAMAGER, I.; ENGELSEN, S.B.; BLENNOW, A.; MØLLER, B.L.; MOTAWIA, M. S. First Principles Insight into the  $\alpha$ -Glucan Structures of Starch: Their Synthesis, Conformation, and Hydration. **Chemical Reviews**. 110, 2049–2080. 2010.

Da SILVA, J. T.; DE PAULA, C. D.; DE OLIVEIRA, T. M.; PÉREZ, O. A. Derivados de la yuca y componentes tóxicos en Brasil. **Temas Agrarios**. 13(2):5-16. 2008.

DAVALLENCOURT, C.; SAITER, J.M.; CAPITAINE, D. Characterization of recycled cellulose: termogravimetry/Fourier transform infra-red coupling and termogravimetry investigations. **Polym. Degrad. Stabil**. 52(3):327-334. 1996.

DEMIATE, I.M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J.P.; CEREDA, M.P.; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, 42, 149–158. 2000.

DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**. 39(3):945-954. 2009.

DIFFERENTIAL. Scanning Calorimetry. First and Second Order Transition in Polymers. Em: <HTTP://www.colby.edu/chemistry/PCChem/lab/DiffScanningCal.pdf>. Acesso em 2011.

DOBIRCAU, L.; SREEKUMAR, P.A.; SAIAH, R.; LEBLANC, N.; TERRIÉ, C.; GATTIN, R.; SAITER, J.M. Wheat flour thermoplastic matrix reinforced by waste cotton fibre: Agro-green-composites. **Composites: Part A**. 40, 329-334. 2009.

DRZAL, L. T.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Bio-composite materials as alternatives to petroleum-based composites for automotive applications. Consultado en: [www.speautomotive.com/SPEA\\_CD/SPEA2001/pdf/e/E1.pdf](http://www.speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2001/pdf/e/E1.pdf). 1-7pp. 2010.

DUFRESNE, A.; DUPEYERE, M.R.; VIGNON, M.R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. **Journal Applied Polymer Science**. 76, 2000.

EN 317. Particleboards and fiberboards. Determination of swelling in thickness after immersion. European Standardization Committee. Brussels. 1993.

ESMERALDO, M.A.; BARRETO, A.C.H.; FREITAS, J.E.B.; FECHINE, P.B.A.; SOMBRA, A.S.B.; CORRADINI, E.; MELE, G.; MAFFEZZOLI, A.; MAZZETTO, S.E. Dwarf-green coconut fibers: a versatile natural renewable raw bioresource. Treatment, morphology, and physicochemical properties. **BioResources**. 5(4):2478-2501. 2010.

FAMÁ, L.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Starch-vegetable fibre composites to protect food products. **Carbohydrate Polymers**. 76, 230-235. 2009.

FENGEL, D.; WEGNER, G. **Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reaction**. Walter de Gruyter. 2da. Ed. unich. 1989.

FERRAZ, J. M. **Produção e propriedades de painéis de fibra de coco verde (Cocos nucifera L.) em mistura com cimento Portland**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. Brasília. 89p. 2011.

FRANCO, H. P. J.; GONZÁLEZ, V. A. Fiber-matrix adhesion in natural fiber composites, In: A.K.Mohanty, A. Misra, L.T.Drzal (eds). **Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites**. 177-230. 2005.

FOEKEL, C. E. B.; BRASIL, M. A . M. & BARRICHELO, L.E.G Método para Determinação da Densidade Básica de Cavacos para Coníferas e Folhosas. **O Papel**. 32(8):57-61. 1972.

FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.M.; BARRICHELO, L.E.G. Método para Determinação da Densidade Básica de Cavacos para Coníferas e Folhosas. **ipef**. 2/3, 65-74. 1997.

FOWLER, P.A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. 86, 1781-1789. 2006.

FROST, K.; KAMINSKI, D.; KIRWAN, G.; LASCARIS, E.; SHANKS, R. 2009. Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering. **Carbohydrate Polymers**, 78, 543 – 548. 2009.

FUNKE, U., BERGTHALLER, W., LINDHAUER, M.G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer Degradation and Stability**. 59(1-3):293-296. 1998.

GÁSPÁR, M., BENKO, Z., DOGOSSY, G., RECZEY, K., CZIGANY, T. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. **Polymer Degradation and Stability**, 90, 563-569. 2005.

GEETHAMMA, V, G.; RAMAMURTHY, K.; JANARDTHAN, R.; THOMAS, S. Melt flow behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites. **International Journal of Polymeric Materials**. 32(1):147-161. 1996.

GOLBABAIE, M. **Applications of biocomposites in building industry**. Department of Plant Agriculture. University of Guelph. 26p. 2006.

GOMES, A. M. M.; SILVA, C. E. M.; RICARDO, N. M. P. S. Effects of annealing on the physicochemical properties of fermented cassava starch (polvilho azedo). **Carbohydrate Polymers**, 60, 1–6. 2005.

GÓMEZ, C.; TORRES, F.G.; NAKAMATSU, J.; ARROYO, O. H. Thermal and structural analysis of natural fiber reinforced starch-based biocomposites. **International Journal of Polymers Materials**. 55, 893-907. 2006.

GUIMARÃES, J.L.; FROLLINI, E.; DA SILVA, C.G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**. 30:407–415. 2009.

GUIMARÃES, J. L., WYPYCH, F., SAUL, C. K., RAMOS, L. P., SATYANARAYANA, K.G. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, 80, 130–138. 2010.

HUANG, CH. B.; JENG, R.; SAIN, M.; SAVILLE, B. A.; HUBBES, M.. Production, Characterization, and mechanical properties of starch modified by *Ophiostoma* spp. **BioResource**. 1(2):257-269. 2006.

HULLEMAN, A.H.D.; JANSSEN, F.H.P.; FEIL, H. The role of water during plasticization of native starches. **Polymer**. 39(10):2043-2048. 1998.

HULLEMAN, S.H.D; KALISVAART, M.G.; JANSSEN, F.H.P.; FEIL. H.; Vliegenthart, J.F.G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate polymers**, 39, 351-360, 1999.

HUNT, B. J.; JAMES, M. I. **Polymer Characterization**. Chapman & Hall. 362p. 1993.

IAWA. List of microscopic features for hardwood identification. IAWA Bulletin, v.10, n.3, p.219-332. 1989

JANSSEN, L.P.B.M.; MOŚCICKI, L. Thermoplastic starch as packaging material. **Acta Sci. Pol., Technica Agraria**. 5(1):19-25. 2006.

JAYAKODY, J.A.L.P. **The effect of acid hydrolysis on granular morphology and physicochemical properties of native cereal starch granules**. Thesis. Department of Biochemistry. Memorial University of Newfoundland. 141p. 2001.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate polymers**. 71, 343-364. 2008.

JOHN, M.J.; ANANDJIWALA, R.D. Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced. **Polymer Composites**. 187-207. 2008.

JOSEPH, P.V.; MATTOSO, L.H.C.; TOLEDO, R.D.; THOMAS, S.; CARVALHO, L.H.; POTHEN, L.; KALA, S.; JAMES, B. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. *In: Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*. Edited por:

Frollini, E., Leão, A., Mattosso, L.H. São Carlos: USP-IQSC / Embrapa Instrumentação Agropecuária / Botucatu: UNESP. pp 159-201.

KAEWATIP, K.; TANRATTANAKUL, V. Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization. **Carbohydrate Polymers**. 73, 647–655. 2008.

KAITH, B.S.; JINDAL, R.; JANA, A.K.; MAITI, M. Development of corn starch based green composites reinforced with *Saccharum spontaneum* L. fiber and graft copolymer – Evaluation of thermal, physico-chemical and mechanical properties. **Bioresource Technology**. 101, 6843-6851. 2010.

KAUR, L.; SINGH, N.; SODHI, N. S. Some properties of potatoes and their starches II. Morphological, thermal and rheological properties of starches. **Food Chemistry**, 79, 183–192. 2002.

KAWABATA, A.; SAWAYAMA, S.; NAGASHIMA, N.; ROSARIO, R. R. DEL; NAKAMURA, M. **Journal of the Japanese Society of Starch Science**. 31(4):224-232. 1984.

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. CANEVAROLO, S.V. Artliber Editora Ltda. 448P. 2004.

KHALIL, H.P.S.A.; ALWANI, M.S.; OMAR, A.K.M. Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malaysian plant waste fibers. **BioResources**. 1(2):220-232. 2006.

KUCIEL, S.; KUŹNIAR, P.; LIBER-KNEĆ, A. Polymer biocomposites with renewable sources. **Archives of Foundry Engineering**. 10, 53-56. 2010.

KUHNEN, S.; OGLIARI, J.B.; DIAS, P.F.; BOFFO, E.F.; CORREIA, I.; FERREIRA, A.G.; DELGADILLO, I.; MARASCHIN, M. ATR-FTIR spectroscopy and chemometric analysis applied to discrimination of landrace maize flours produced in southern Brazil. **International Journal of Food Science and Technology**. 45, 1673–1681. 2010.

KUMAR, A.P.; SINGH, R.P. Biocomposites of cellulose reinforced starch: Improvement of properties by photo-induced-crosslinking. **Bioresource Technology**. 99, 8803-8809. 2008.

LACERDA, L. G. **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 81 p. 2006.

LEE, B.; KIM, H.; LEE, S.; KIM, H.; DORGAN, J. R. Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process. **Composites Science and Technology**. 69:2573–2579. 2009.

LEIA. **Bioplásticos**. Centro de desarrollo tecnológico. Observatorio Industrial del Sector Químico. España. 141p. 2007.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 27(3):579-588. 2007.

LIN, CH.; AN, T.; TSAI, H.; TUNG, CH.; WU, Y. The possibility of preparing pseudo-thermoplastic starch. 2007. 5p. Consultado em: [http://dspace.lib.fcu.tw/handle/2377/3933\\_13/maio/2010](http://dspace.lib.fcu.tw/handle/2377/3933_13/maio/2010).

LIN, CH.; TUNG, CH. The Preparation of Glycerol Pseudo-Thermoplastic Starch (GTPS) via Gelatinization and Plasticization. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 48:509–515, 2009.

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHENA, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**. 34:1348–1368. 2009.

LIU, D.; ZHONG, T.; CHANG, P.R.; LI, K.; WU, Q. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. **Bioresource Technology**. 101, 2529-2536. 2010.

LÓPEZ, J.P.; VILASECA, F.; MÉNDES, J.A; FRANCO, E.; BOUFI, S.; BELHASSEN, R.; MUTJÉ, P.; CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S. Preparation of fully biodegradable composites based on thermoplastic starch reinforced with Tunisian esparto grass fibres. V Congreso Iberoamericano de investigación en celulosa y papel. CIADICYP. Guadalajara. México. 9p. 2008.

LOPEZ-RUBIO, A.; FLANAGAN, B. M.; GILBERT, E. P.; GIDLEY, M. J. A Novel Approach for Calculating Starch Crystallinity and Its Correlation with Double Helix Content: A Combined XRD and NMR Study. **Biopolymers**. 89(9):761-768. 2008.

MA, X.; CHANG, P.R.; YU, J.; STUMBORG, M. Properties of biodegradable citric-acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**. 75, 1-8. 2009.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. 2005. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites, **Carbohydrate Polymers**. 62, 19–24. 2005.

MANO, J.F.; KONIAROVA, D.; REIS, R.L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blend with potential biomedical applicability. **Journal of materials science: Materials in medicine**, 14, 127-135. 2003.

MARTINS, A.F.; NAPOLITANO, B.A.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R.; FURTADO, A.M. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 12(3): 143-152. 2002.

MAHATO, D.N.; PRASAD, R.N.; MATHUR, B.K. Surface morphological, band and lattice structural studies of cellulosic fiber coir under mercerization by ESCA, IR and XRD techniques. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**. 47, 643-647. 2009.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Antiplasticizing effect of glycerol and sorbitol on the properties of cassava starch Films. **Brazilian Journal of Food Technology**. 11(3):194-200. 2008.

MATOS, J. R.; MACHADO, L.D.B. Análise térmica – Termogravimetria. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. CANEVAROLO, S.V. Artliber Editora Ltda. 448p. 2004.

MEDEIROS, M.A.; REZENDE, J.C.; ARAÚJO, M.H.; LAGO, R.M. Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 20(3):188-193. 2010.

MEDINA, J.A.; SALAS, J.C. Caracterización morfológica del granulo de almidón nativo: Apariencia, forma, tamaño y su distribución. **Revista de ingeniería. Universidad de los Andes**. 27, 56-62. 2007.

MENDES, F.M. **Produção e caracterização de bioplásticos a partir de amido de batata**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química. São Carlos. Univ. de São Paulo. 198p. 2009.

MESTRES, C. Los estados físicos del almidón. In: Conferencia Internacional de amidón. Quito. Anais. 2p. 1996.

MEUSER, F.; MANNERS, D.J.; SEIBEL, W. **Plant Polymeric carbohydrates**. Royal Society of Chemistry. Bookcraft (Bath) Ltd. 295 pp. 1993.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnología de polímeros**. Ed. Universidade de São Paulo: Polígono. 573p. 1975.

MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymer and the Environment**. 10, 19-26. 2002.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**. 276-277(1):1-24. 2000.

MONTEIRO, S.M.; TERRONES, L.A.H.; DÁLMEIDA, J.R.M. Mechanical performance of coir fiber/polyester composites. **Polymer Testing**. 27, 591-595. 2008.

MORIANA, R.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S.; RIBES-GREUS, A. Improved thermo-mechanical properties by addition of natural fibres in starch-based sustainable composites. **Composites: Part A**. 42, 30-40. 2011.

MÜLLER, C. M. O., LAURINDO, J. B., YAMSHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**. 77, 293-299. 2009.

MUNAWAR, S. S.; UMEMURA, K.; KAWAI, S. Characterization of the morphological, physical, and mechanical properties of seven nonwood plant fiber bundles. **Journal Wood Science**. 53:108–113. 2007.

NETO, R.B. Raios X. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. CANEVAROLO, S.V. Artliber Editora Ltda. 448P. 2004.

NUWAMANYA, E.; BAGUMA, Y.; EMMAMBUX, N.; RUBAIHAYO. P. Crystalline and pasting properties of cassava starch are influenced by its molecular properties. **African Journal of Food Science**. 4(1):008-015. 2010.

OLIVEIRA T. M. **Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado de amido de grão de bico (*Cicer arietinum* L.)**. Dissertação. Universidade Federal de Viçosa. 122p. 2007.

ONISZCZUK, T.; JANSSEN, L.P.B.M. influence of addition of fiber on the mechanical properties of tps moldings. In: **Thermoplastic Starch**. por: JANSSEN, L.P.B.M.; MOSCICKI, L. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 258p. 2009.

PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise micro-estrutural**. Ed. Hemus. Brasil. 192p. 2004

PARROTTA, J. A. 1993. *Cocos nucifera* L. **Coconut, coconut palm, palma de coco**. SO-ITFSM- 57. New Orleans, LA: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Southern Forest Experiment Station. 7p. 1993.

PEREIRA, L.H.G. **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca (*Manihot esculenta*) oxidados e ácidos modificados**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 108p. 2008.

PEREZ, S.; BALDWIN, P.M.; GALLANT, D.J. **Structural features of starch granules I**. Cap. 5. In: Starch: Chemistry and Technology. Ed. by BeMILLER, J e WHISTLER, R. Elsevier. 879p. 2009.

PÉREZ, L.A.B.; MONTEALVO, M.G.M.; ACEVEDO, E.A. Almidón: Definición, estructura y propiedades. Cap.1. Em: Lajolo, F. M. e Menezes, E. W. **Carboidratos em alimentos regionales iberoamericanos**. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo. 648p. 2006.

PHATTARAPORN, T.; WARANYOU, S.; FAZILAH, A.; THAWIEN, W. Characterization and properties of rice starch films reinforced with palm press fibers. **International Food Research Journal**, 17, 535-547. 2010.

PINTO, C. E. S. **Estudos do efeito da pressão e incorporação de fibras de cana-de-açúcar nas propriedades do PHB**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná. 115p. 2007.

PRACHAYAWARAKORN, L.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, 81, 425-433. 2010.

RABELLO, M. S. **Aditivção de polímeros**. São Paulo. Artliber Editora Ltda. 242p. 2000.

RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado – acetilado**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 123p. 2006.

RAZERA I.A.T.; FROLLINI, E. Use of coir as a reinforcing material of phenolic and lignophenolic matrix composites fiber characterization and composite properties. In: MATTOSO L.H.C.; LEÃO, A.; FROLLINI, E. editors. Fourth international symposium

on natural polymers and composites (ISNaPol 2002) proceedings, São Paulo, Brasil, 1–4 September. 2002.

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**. 23(1):22-27. 2005.

RIEDEL, U. Natural fibre-reinforced biopolymers as construction-new discoveries. 2do. International wood and natural fibre composites Symposium. June 28-29. Germany. 10p. 1999.

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. Análises térmicas. Apostila. Curso de graduação em engenharia de materiais. Caracterização de materiais III. Consultado em 22 de Abril de 2010. [WWW.metariais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf](http://WWW.metariais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf)

ROSA, M. F.; SANTOS, F.J.S.; MONTENEGRO, A.A.T.; PINTO DE ABREU, F.A.; CORREIA, D.; DE ARAÚJO, F.B.; DE V. NORÕES, E.R. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Comunicado Técnico Embrapa Agroindústria Tropical**. 54, 1-6. 2001a.

ROSA, M.F.; ABREU, F.A.P.; FURTADO, A.A.L.; BRÍGIDO, A.K.L.; NORÕES, E.R.V. Processo agroindustrial: Obtenção de pó de casca de coco verde. **Comunicado Técnico 61**. 4p. 2001b.

ROSA, M.F.; CHIOU, B.; MEDEIROS, E.S.; WOOD, D.F.; WILLIAMS, T.G.; MATTOSO, L.H.C.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **BioResource Technology**. 100, 5196–5202. 2009.

ROSAS, K.A. **Biocompósitos de almidón termoplástico con microfibras de celulosa**. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. México. 90p. 2008.

ROUT, J.; TRIPATHY, S.S.; NAYAK, S.K.; MISRA, M.; MOHANTY, A.K. Scanning electron microscopy study of chemically modified coir fibers. **Journal of Applied Polymer Science**. 79 (7):1169–1177. 2000.

ROWELL, R.M., HAN, J.S., ROWELL, J.S. Characterization and factors effecting fiber properties. In: **Natural Polymers and Agrofibers Based Composite**. Edited por: Frollini, E., Leão, A., Mattosso, L.H. São Carlos: USP-IQSC / Embrapa Instrumentacao Agropecuaria / Botucatu: UNESP. 115-136. 2000.

Da RÓZ, A. L. **Preparação e caracterização de amidos termoplásticos**. Tese. Universidade de São Paulo. Universidade de São Carlos. 201p. 2004.

Da RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis – Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros – Gramado, RS, 2001.

RUDNIK, E. Thermal properties of biocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 88(2):495-498. 2007.

RUSECKAITE, R.A.; JIMENEZ, A. Thermal degradation of mistures of polycaprolactone with cellulose derivates. **Polymer Degradation and Stability**, 8, 353-358. 2003.

SAJILATA, M.G.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch - A review. **Comprehensive reviews in food science and food safety**. 5, 17. 2006.

SALAZAR, V.L.P.; LEÃO, A.L. Biodegradação das fibras de coco e de sisal aplicadas na indústria automotiva. **Energía Agricola**. 21(2):99-133. 2006.

SANTOS, E. F., MAULER, R. S., NACHTIGALL, S. M. B. Effectiveness of Maleated- and Silanized-PP for Coir Fiber-Filled Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, 28(17):2119-2129. 2009.

SASAKI, J. M. Apostila notas de difração de raios X. 52p. 2008.

SATYANARAYANA, K. G., ARIZAGA, G. C. A., WYPYCH, F. Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic Fibers -An Overview. **Progress in Polymer Science**. 34, 982-1021. 2009.

SATYANARANANA, K.G.: WYPYCH, F. **Characterization of natural fibers**. In: Handbook of engineering biopolymers. Homopolymers, blends, and composites. FAKIROV, S.; BHATTACHARYYA, D. Ed. Carl Hanser, Verlag. 896p. 2007.

SATYANARAYANA, K.G. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers. Trabalho apresentado no: International conference on advanced materials and composites ICAMC-2007). 12- 24. 2007.

SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. Composites: **Part A: applied science and manufacturing**. 38, 1694–1709. 2007.

SCHLEMMER, D. **Preparação, caracterização e degradação de bandas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (*Mauritia***

***flexuosa*) como plastificantes.** Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. 94p. 2007.

SHAEB, B. D.; JOG, J. Natural fibre polymer composites: a review. **Advance in Polymer Technology**. 18(4):351-363. 1999.

SHI, R., LUI, Q., DING, T., HAN, Y., ZHANG, L., CHE, D., TIAN, W. Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. **Journal of Applied Polymer Science**. 103, 374-386. 2007.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, 81, 219–231. 2009.

SENHORAS, E. M. Oportunidades da Cadeia Agroindustrial do Coco Verde Do coco verde nada se perde, tudo se desfruta. Consultado em: [http://www.urutagua.uem.br//005/22eco\\_senhoras.htm](http://www.urutagua.uem.br//005/22eco_senhoras.htm).

SILVEIRA, M.S. **Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em Salvador – Ba.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia. 164p. 2008.

SMITS, A. L.; RUHNAU, F. C.; VLIEGENTHART, J. F.; VAN SOEST, J. J. Ageing of starch based systems as observed with FT–IR and solid–state NMR spectroscopy. **Starch/Stärke**. 50:478–483. 1998.

SOUZA, R. C.R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 10(1):24-30. 2000.

SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**. 60, 529-538. 2005.

STERN, F. A Note on the structure and mechanical properties of coir fibre. **Journal of the Textile Institute**. 48(1):21-25. 1957.

STEVENS, E.S. **Green Plastics.** An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics. Princeton University Press, New Jersey, USA, 2002.

SUGIH, A. K. **Synthesis and Properties of Starch Based Biomaterials.** Tesis doctoral. Rijksuniversiteit Groningen. 143p. 2008.

TAIB, R.M.; RAMARAD, S.; ISHAK, Z.A.M.; TODO, M. Properties of kenaf fiber/polylactid acid biocomposites plasticized with polyethylene glycol. **Polymer Composites**. 1-9. 2009.

TALJA, R. A.; HELÉN, H.; ROOS, Y. H.; JOUPILLA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate polymers**, 67, 288-295. 2007.

TANOBE, V.O.A. **Caracterização de fibras de esponjas de Luffa cylindrica para utilização em compósitos de matriz polimérica**. Dissertação. Mestrado em Engenharia e Ciência dos materiais. Universidade Federal do Paraná. 139p. 2007.

Technical association of the pulp and paper industry. Tappi. T 257 cm-02. Sampling and preparing wood for analysis. 5p.

Technical association of the pulp and paper industry. Tappi. T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 5p.

Technical association of the pulp and paper industry. Tappi. T413 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900°C. 5p.

TESTER, F. R.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**. 39, 151-161. 2004.

TESTER, R. F. **Starch: the polysaccharide fractions**. In P. J. Frazier, P. Richmond, & A. M. Donald (Eds.), *Starch, structure and functionality*. Royal Society of Chemistry. 163–171. 1997.

TEXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. Tese. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 201p. 2007.

TEIXEIRA, E. M.; PASQUIN, D.; CURVELO, A.A.S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M.N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, 28, 422-431. 2009.

TEIXEIRA, E. M.; RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. Preparation and Characterisation of Thermoplastic Starches from Cassava Starch, Cassava Root and Cassava Bagasse. **Macromolecular Symposia**. 229, 266–275. 2005.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut

fibers. **Composites: Part A: applied science and manufacturing**. 38, 1710–1721. 2007.

TONGDEESOONTORN, W.; MAUER, L.J.; WONGRUONG, S.; SRIBURI, P.; RACHTANAPUN, P. Effect of carboxymetil cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. **Chemistry Central Journal**. 5(6):1-8. 2011.

VALLEJOS, M.E.; CURVELO, A.A.S.; TEXEIRA, E.M.; MENDES, F.M.; CARVALHO, A.J.F.; AREA, M.C.; FELISSIA, F.E.; GAVAZZO, G.B. Materiales compuestos producidos con almidones termoplásticos e fibras obtenidas del fraccionamiento etanol-agua de bagazo. Memorias de congreso del XXI Encuentro Nacional Tecnicelpa/ VI Ciadicyp. Lisboa, Portugal. 8p. 2010.

VAN DAM, J.E.G.; VAN DEN OEVER, M.J.A.; KEIJSERS, E.R.P.; VAN DER PUTTEN, J. C.; ANAYRON, C.; JOSOL, F.; PERALTA, A. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk Part 2: Coconut husk morphology, composition and properties. **Industrial Crops and Products**. 24, 96–104. 2006.

VAN SOEST, J.J.G.; HULLEMAN, S.H.D., DE WIT D.; VLIEGENTHART, J.F.G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**. 5:11-22. 1996.

VAN SOEST, J.J.G.; JOHANNES, F.G.; VLIEGENTHART, J.F.G. Crystallinity in starch bioplastics. consequences for material properties. **TIBTECH**, 15, 208-213. 1997.

VAN SOEST, J. J. G.; KNOOREN, N. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging, **Journal of Applied Polymer Science**. 64, 1411-1422. 1997.

VILLADA, H. S.; ACOSTA, H.A.; VELASCO, R.J. Investigación de almidones termoplásticos, precursores de productos biodegradables. **Información Tecnológica**. 19(2):3-14. 2008.

VILPOUX, O.; AVÉROUS, L. **Plásticos a base de amidos**. in: Tecnología, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. Edit. Cereda, M.P. e Vilpoux, O. São Paulo. Fundacao Cargill. Collection Culturas de Tuberosas Latinoamericanas. 3(18):499-529. 2003

WIELDMAN, G.A.; COSTA, C.Z.; NAHUZ, M.A. Coir based fiberboard for moulded components. In: **International conference ISNaPol**; 488–492. 2000,

WOEHL, M. A. **Bionanocompositos de amido plastificado com glycerol reforçados com nanofibras de celulose bacteriana**. Dissertação. Pós-graduação em Química. UFPR. 99p. 2009.

WOEHL, M. A., CANESTRARO, C. D., MIKOWSKI, A., SIERAKOWSKI, M. R., RAMOS, L. P., WYPYCH, F. Bionanocomposites of thermoplastic starch reinforced with bacterial cellulose nanofibres: Effect of enzymatic treatment on mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**. 80, 866-873. 2010.

WU, CH. Improving Polylactide/starch biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid – characterization and biodegradability assessment. **Macromolecular Bioscience**. 5, 352-361. 2005.

XU, Y.X.; KIM, K.M.; HANNA, M.A.; NAG, D. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization. **Industrial Crops and Products**. 21, 185-192. 2005.

YAMIN, F. F.; LEE, M.; POLLAK, L. M.; WHITE, P. J. Thermal properties of starch in corn variants isolated after chemical mutagenesis of inbred line B73. **Cereal Chemistry**. 76, 175–181. 1999.

YANG, J.H.; YU, J.G.; MA, X.F. A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. **Chinese Chemical Letters**. 17(1):133-136. 2006.

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**. 93, 90-98. 2008.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymers blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**. 31, 576-602. 2006.

YUAN, Y.; ZHANG, L.; DAI, Y.; YU, J. Physicochemical properties of starch obtained from *Dioscorea nipponica* Makino comparison with other tuber starches. **Journal of Food Engenrienring**. 82(4):436-442. 2007.

ZAVAREZE, R. E.; DIAS, G. A. R. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**. 83, 317-328. 2011.

ZOBEL, H. F. Starch crystal transformations and their industrial importance. **Starch/Stärke**. 40(1):1-7. 1988.

ZUGENMAIER, P. Materials of cellulose derivatives and fiber-reinforced cellulose-polypropylene composites: Characterization and application. **Pure and Applied Chemistry**. 78(10):1843-1855. 2006.

## APÊNDICE

Multiple Range Tests realizado no programa STATGRAPHICS Plus 5,1

MANDIOCA SEM TRATAMENTO VS MANDIOCA COM TRATAMENTO

Compósito	Força máxima (N)	
Strat 0%	50.77	a
Strat 5%	74.44	b
Strat 10%	107.83	c
Ctrat 0%	112.68	c
Strat 15%	124.52	c
Strat 20%	163.45	d
Ctrat 5%	176.55	de
Strat 25%	192.81	e
Ctrat 10%	235.37	f
Strat 30%	239.13	f
Ctrat 15%	300.40	g
Ctrat 20%	321.99	gh
Ctrat 25%	346.69	hi
Ctrat 30%	359.16	i

Compósito	Tensão máxima (Mpa)	
Strat 0%	1.56	a
Strat 5%	2.26	b
Ctrat 0%	3.24	c
Strat 10%	3.38	c
Strat 15%	3.51	c
Strat 20%	4.84	d
Strat 25%	5.53	e
Ctrat 5%	5.71	e
Strat 30%	6.62	f
Ctrat 10%	7.68	g
Ctrat 15%	9.34	h
Ctrat 20%	9.54	h
Ctrat 25%	10.30	i
Ctrat 30%	10.59	i

Compósito	MOE (MPa)	
Strat 0%	14.56	a
Strat 5%	22.12	a
Ctrat 0%	59.81	b
Strat 10%	63.46	b
Strat 15%	75.97	b
Strat 20%	113.06	c
Strat 25%	155.94	d
Strat 30%	176.20	de
Ctrat 5%	186.71	e
Ctrat 10%	263.14	f
Ctrat 15%	293.57	g
Ctrat 20%	327.64	h
Ctrat 25%	356.40	i
Ctrat 30%	373.49	i

Compósito	Alongamento %	
Strat 0%	210.33	a
Ctrat 0%	111.92	b
Strat 5%	62.16	c
Strat 10%	30.05	d
Strat 15%	24.01	de
Strat 20%	22.38	de
Strat 25%	16.80	ef
Strat 30%	14.72	efg
Ctrat 5%	6.43	fg
Ctrat 10%	6.16	fg
Ctrat 15%	5.93	g
Ctrat 20%	4.52	g
Ctrat 25%	4.48	g
Ctrat 30%	4.08	g

## MILHO SEM TRATAMENTO VS MILHO COM TRATAMENTO

Compósito	Força máxima (N)	
Strat 0%	34.44	a
Strat 5%	63.73	b
Strat 10%	105.53	c
Strat 15%	118.41	c
Strat 20%	145.41	d
Strat 25%	188.01	e
Strat 30%	232.28	f
Ctrat 0%	234.38	fg
Ctrat 5%	248.70	fgh
Ctrat 10%	255.37	ghi
Ctrat 15%	266.91	hij
Ctrat 20%	272.76	ijk
Ctrat 25%	284.27	jk
Ctrat 30%	292.47	k

Compósito	Tensão máxima (Mpa)	
Strat 0%	0.89	a
Strat 5%	1.94	b
Strat 10%	2.88	c
Strat 15%	3.31	cd
Strat 20%	3.55	d
Strat 25%	5.21	e
Strat 30%	6.96	f
Ctrat 0%	7.56	g
Ctrat 5%	7.81	hg
Ctrat 10%	8.08	hi
Ctrat 15%	8.13	hi
Ctrat 20%	8.29	hi
Ctrat 25%	8.49	i
Ctrat 30%	9.02	j

Compósito	MOE (MPa)	
Strat 0%	12.34	a
Strat 5%	27.74	a
Strat 10%	68.93	b
Strat 15%	99.43	c
Strat 20%	111.31	c
Strat 25%	142.76	d
Strat 30%	168.62	e
Ctrat 0%	184.15	ef
Ctrat 5%	205.03	f
Ctrat 10%	234.00	g
Ctrat 15%	288.66	h
Ctrat 20%	344.00	i
Ctrat 25%	361.77	i
Ctrat 30%	404.88	j

Compósito	Alongamento %	
Strat 0%	145.57	a
Strat 5%	49.92	b
Ctrat 0%	38.46	c
Strat 10%	22.11	d
Strat 15%	16.65	de
Strat 20%	14.24	def
Strat 25%	13.62	ef
Strat 30%	12.30	ef
Ctrat 5%	8.39	fg
Ctrat 10%	7.79	fg
Ctrat 15%	6.82	fg
Ctrat 20%	6.18	fg
Ctrat 25%	2.32	g
Ctrat 30%	1.62	g

## MANDIOCA COM TRATAMENTO VS MILHO COM TRATAMENTO

Compósito	Força máxima (N)		Compósito	Tensão máxima (Mpa)	
Milho Strat 0%	34.44	a	Milho Strat 0%	0.89	a
Mandioca Strat 0%	50.77	ab	Mandioca Strat 0%	1.56	b
Milho Strat 5%	63.73	bc	Milho Strat 5%	1.94	bc
Mandioca Strat 5%	74.44	c	Mandioca Strat 5%	2.26	c
Milho Strat 10%	105.53	d	Milho Strat 10%	2.88	d
Mandioca Strat 10%	107.83	d	Milho Strat 15%	3.31	de
Milho Strat 15%	118.41	d	Mandioca Strat 10%	3.38	de
Mandioca Strat 15%	124.52	de	Mandioca Strat 15%	3.51	e
Milho Strat 20%	145.41	ef	Milho Strat 20%	3.55	e
Mandioca Strat 20%	163.45	f	Mandioca Strat 20%	4.84	f
Milho Strat 25%	188.01	g	Milho Strat 25%	5.21	fg
Mandioca Strat 25%	192.81	g	Mandioca Strat 25%	5.53	g
Milho Strat 30%	232.28	h	Mandioca Strat 30%	6.62	h
Mandioca Strat 30%	239.13	h	Milho Strat 30%	6.96	h

Compósito	MOE (MPa)		Compósito	Alongamento %	
Milho Strat 0%	12.34	a	Mandioca Strat 0%	210.33	a
Mandioca Strat 0%	14.56	ab	Milho Strat 0%	145.57	b
Mandioca Strat 5%	22.12	ab	Mandioca Strat 5%	62.16	c
Milho Strat 5%	27.74	b	Milho Strat 5%	49.92	d
Mandioca Strat 10%	63.46	c	Mandioca Strat 10%	30.05	e
Milho Strat 10%	68.93	c	Mandioca Strat 15%	24.01	ef
Mandioca Strat 15%	75.97	c	Mandioca Strat 20%	22.38	ef
Milho Strat 15%	99.43	d	Milho Strat 10%	22.11	ef
Milho Strat 20%	111.31	d	Mandioca Strat 25%	16.80	f
Mandioca Strat 20%	113.06	d	Milho Strat 15%	16.65	f
Milho Strat 25%	142.76	e	Mandioca Strat 30%	14.72	f
Mandioca Strat 25%	155.94	ef	Milho Strat 20%	14.24	f
Milho Strat 30%	168.62	fg	Milho Strat 25%	13.62	f
Mandioca Strat 30%	176.20	g	Milho Strat 30%	12.30	f

## MANDIOCA SEM TRATAMENTO VS MILHO SEM TRATAMENTO

Compósito	Força máxima (N)	
Mand. Ctrat 0%	112.68	a
Mand. Ctrat 5%	176.55	b
Milho Ctrat 0%	234.38	c
Mand. Ctrat 10%	235.37	c
Milho Ctrat 5%	248.70	cd
Milho Ctrat 10%	255.37	cd
Milho Ctrat 15%	266.91	de
Milho Ctrat 20%	272.76	de
Milho Ctrat 25%	284.27	ef
Milho Ctrat 30%	292.47	ef
Mand. Ctrat 15%	300.40	fg
Mand. Ctrat 20%	321.99	gh
Mand. Ctrat 25%	346.69	hi
Mand. Ctrat 30%	359.16	i

Compósito	Tensão máxima (Mpa)	
Mand. Ctrat 0%	3.24	a
Mand. Ctrat 5%	5.71	b
Milho Ctrat 0%	7.56	c
Mand. Ctrat 10%	7.68	cd
Milho Ctrat 5%	7.81	cde
Milho Ctrat 10%	8.08	def
Milho Ctrat 15%	8.13	def
Milho Ctrat 20%	8.29	ef
Milho Ctrat 25%	8.49	f
Milho Ctrat 30%	9.02	g
Mand. Ctrat 15%	9.34	g
Mand. Ctrat 20%	9.54	g
Mand. Ctrat 25%	10.30	h
Mand. Ctrat 30%	10.59	h

Compósito	MOE (MPa)	
Mand. Ctrat 0%	59.81	a
Milho Ctrat 0%	184.15	b
Mand. Ctrat 5%	186.71	b
Milho Ctrat 5%	205.03	bc
Milho Ctrat 10%	234.00	cd
Mand. Ctrat 10%	263.14	de
Milho Ctrat 15%	288.66	ef
Mand. Ctrat 15%	293.57	f
Mand. Ctrat 20%	327.64	g
Milho Ctrat 20%	344.00	gh
Mand. Ctrat 25%	356.40	ghi
Milho Ctrat 25%	361.77	hi
Mand. Ctrat 30%	373.49	i
Milho Ctrat 30%	404.88	j

Compósito	Alongamento %	
Mand. Ctrat 0%	111.92	a
Milho Ctrat 0%	38.46	b
Milho Ctrat 5%	8.39	c
Milho Ctrat 10%	7.79	cd
Milho Ctrat 15%	6.82	cd
Mand. Ctrat 5%	6.43	cd
Milho Ctrat 20%	6.18	cd
Mand. Ctrat 10%	6.16	cd
Mand. Ctrat 15%	5.93	cd
Mand. Ctrat 20%	4.52	cd
Mand. Ctrat 25%	4.48	cd
Mand. Ctrat 30%	4.08	cd
Milho Ctrat 25%	2.32	d
Milho Ctrat 30%	1.62	d