

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Centro de Ciências da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Química

DOUGLAS DA CRUZ SOUSA

COMPÓSITOS COM MATRIZ DE AMIDO DO MESOCARPO DO COCO BABAÇU
REFORÇADOS COM FIBRAS DO EPICARPO DO COCO BABAÇU

Teresina - PI
2016

DOUGLAS DA CRUZ SOUSA

COMPÓSITOS COM MATRIZ DE AMIDO DO MESOCARPO DO COCO BABAÇU
REFORÇADOS COM FIBRAS DO EPICARPO DO COCO BABAÇU

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura

Teresina - PI
2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

S725 Sousa, Douglas da Cruz.

Compósitos com matriz de amido do mesocarpo do coco babaçu reforçados com fibras do epicarpo do coco babaçu / Douglas da Cruz Sousa. – Teresina, 2016.
86f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2016.

“Orientadora: Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura”.

1. Química Inorgânica. 2. Amido Termoplástico. 3. Fibras lignocelulosicas. 4. Compósitos. 5. Coco Babaçu. I. Título.

CDD 546



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Núcleo de Pesquisa em Ciências Básicas - Bloco A
Campus Ministro Petrônio Portella – CEP. 64.049-550 - Teresina / PI –
Fone: (086) 3237 1584, ppgquimica@ufpi.edu.br - www.ufpi.br/ppgquimica



ATA DE DEFESA DA 189ª DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Candidato: Douglas da Cruz Sousa

Ao vigésimo quinto dia do mês de outubro de dois mil e dezesseis, às catorze horas, reuniu-se, no Auditório do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, a Comissão Julgadora composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura (orientadora/presidente), Prof. Dr. José Milton Elias de Matos (membro interno), Prof. Dr. Alcides Lopes Leão (membro externo/UNESP) e Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (suplente) para a Defesa de Dissertação de Mestrado, sob o título: **“COMPÓSITOS COM MATRIZ DE AMIDO DO MESOCARPO DO COCO DE BABAÇU REFORÇADOS COM FIBRAS DO EPICARPO DO COCO DE BABAÇU.”**, apresentada por **Douglas da Cruz Sousa**. Ao final dos trabalhos, a Comissão Julgadora reuniu-se em sessão secreta para o julgamento e atribuição de pareceres. De acordo com o Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, o candidato foi considerado APROVADO. Encerrada a sessão secreta, o presidente informou ao público presente o resultado do consenso. Nada mais havendo a tratar, a reunião foi encerrada e, para constar, eu, Carla Verônica Rodarte de Moura, Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Química, lavrei a presente ata, que assino como os demais membros da Comissão Julgadora _____.

Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura
(orientadora/presidente)

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos (membro interno)

Prof. Dr. Alcides Lopes Leão (membro externo/UNESP)

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (suplente)

Teresina, 25 de outubro de 2016.

Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura (orientadora/presidente)

Homologada pelo PPGQ

Data: 06/01/2017

Coordenação do Curso

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria de Fátima Sousa, por ter dedicado sua vida a mim.

Agradecimentos

- Agradeço primeiramente a Deus, por ter atendido as orações de minha família e me protegido nessa caminhada.
- À professora Carla Verônica, a quem tenho grande estima e gratidão, pela oportunidade na pesquisa, pela orientação, amizade, ensinamentos e paciência.
- Ao professor Edmilson, pela amizade, ensinamentos e apoio.
- A minha família pelo apoio e incentivo, em especial a minha mãe, meu pai, a Jailta, a Célia e a tia Rosa.
- Aos integrantes do Laboratório de Biodiesel e Materiais da UFPI pela amizade, ensinamentos e incentivo.
- Ao Carlos Eduardo, ao Max Wagno e ao Luís Fernando pela flexibilização dos meus horários de trabalho no IFPI, permitindo o andamento do meu mestrado.
- Ao aluno de IC Hermerson Mendes pela parceria na execução deste trabalho.
- Aos discentes da turma de mestrado de 2014 pela amizade e conhecimentos compartilhados.
- Aos professores Adriano Gomes de Castro, Alcides Lopes Leão, Edson Cavalcanti da Silva Filho e Jose Milton Elias de Matos por aceitarem gentilmente participar da avaliação deste trabalho, incluindo qualificação e defesa.
- Ao professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, pelos ensinamentos.
- A Mairana Sousa, pela ajuda com as análises termogravimétricas.
- Ao Edgar Araújo, pelas micrografias eletrônicas.
- Ao Einstein Neres, pelos moldes de aço usados na confecção dos corpos de prova.
- Ao André Filipe, pelos ensaios de tração.
- Ao Mário Alberto pelas análises de DRX.
- Ao Manoel de Jesus pelas análises de lipídeos e carboidratos.

- A Julianne Portela pelas análises de umidade, cinzas e proteínas.
- Aos integrantes do laboratório de Físico-Química do IFPI pelos conhecimentos compartilhados.
- À Universidade Federal do Piauí e ao Instituto Federal do Piauí pela infraestrutura.
- Por fim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e com minha formação acadêmica.

Resumo

No presente trabalho investigou-se a possibilidade de síntese de amido termoplástico (TPS) a partir do mesocarpo do coco babaçu e a aplicação do termoplástico obtido como matriz em biocompósitos reforçados com fibras do epicarpo do coco babaçu. O mesocarpo foi processado de forma a se obter maiores proporções de amido. As fibras obtidas do epicarpo passaram por sucessivos estágios de tratamento superficiais a fim de favorecer sua compatibilidade com a matriz de amido: lavagem, alcalinização e branqueamento. O amido termoplástico e os compósitos foram produzidos pela técnica de moldagem em solução, utilizando glicerol como plastificante e água destilada como solvente. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de FTIR, TG, DSC, DRX, MEV, absorção de umidade e ensaios mecânicos de tração. Os resultados revelaram a natureza amilácea do mesocarpo do coco babaçu, que apresentou perfil de difração típico de amidos do tipo-C e grânulos de amido com formas predominantemente ovais. As micrografias mostraram que os tratamentos promoveram a remoção gradual de hemicelulose e lignina da superfície das fibras, expondo sua estrutura interfibrilar. A cristalinidade e a estabilidade térmica das fibras cresceram a cada estágio de tratamento aplicado, devido à remoção de componentes amorfos. A incorporação das fibras na matriz de amido termoplástico provocou diminuição da absorção de umidade entre 4,3 e 6,9%, sendo que a redução foi mais significativa ocorreu nos compósitos obtidos com as fibras branqueadas. Não houve diferenças significativas entre a estabilidade térmica dos compósitos e da matriz. As micrografias dos compósitos revelaram que houve uma boa interação entre a matriz e os reforços, sendo que essa interação foi favorecida a cada estágio de tratamento. Como consequência, os compósitos fabricados com fibras que passaram por estágios mais avançados de tratamentos químicos apresentaram propriedades mecânicas superiores a matriz de amido termoplástico pura, sendo que as o compósito obtido com as fibras branqueadas apresentou módulo de elasticidade e tensão máxima 111,2% e 83,6% maiores que matriz de amido termoplástico pura, respectivamente. Como um todo, os resultados obtidos neste trabalho revelaram a viabilidade de aplicação do mesocarpo do coco babaçu na obtenção de amido termoplástico e a capacidade de reforço das fibras do epicarpo do coco babaçu em compósitos com matriz de amido termoplástico.

Palavras-chave: amido termoplástico, fibras lignocelulósicas, compósitos, babaçu.

Abstract

In the study it was investigated the possibility of thermoplastic starch (TPS) synthesis from the babassu coconut mesocarp and the application of the thermoplastic obtained as a matrix in biocomposites reinforced with babassu coconut epicarp fibers. The mesocarp was processed to obtain higher proportions of starch. The fibers obtained from epicarp suffered successive surface treatment stages in order to promote compatibility with the starch matrix: washing, alkalization and bleaching. The thermoplastic starch and the composites have been produced by molding technique in solution using glycerol as plasticizer and distilled water as the solvent. The materials were characterized by the techniques FTIR, TG, DSC, XRD, SEM, moisture absorption and tensile test. The results showed the starchy nature of babassu coconut mesocarp, which showed a profile of diffraction of C-type starches and starch granules with predominantly oval shapes. The micrographs showed that the treatments caused the gradual reduction of hemicellulose and lignin from the surface of the fibers, exposing their interfibrillar structure. The crystallinity and thermal stability of the fibers grew on each stage of the applied treatment due to the removal of amorphous components. The incorporation of fibers in the thermoplastic starch matrix caused a reduction in moisture absorption between 4.3 and 6.9%, and the reduction was more significant occurred in the composites of bleached fibers. There were no significant differences between the thermal stability of the composites and the matrix. The micrographs of the composites revealed that there was good interaction between the matrix and the reinforcements, and this interaction was favored at every stage of treatment. As a result, composites made with fibers that passed through the later stages of chemical treatments showed superior mechanical properties to pure thermoplastic starch matrix, wherein the composite obtained with bleached fibers had tensile modulus and maximum stress 111.2% and 83.6% bigger than pure thermoplastic starch matrix, respectively. As a whole, the results obtained in this study showed the feasibility of application of babassu coconut mesocarp obtaining thermoplastic starch and the reinforcing ability of babassu coconut epicarp fibers in composites with thermoplastic starch matrix.

Keywords: thermoplastic starch. lignocellulosic fibers. composites. Babassu

Lista de Figuras

Figura 01 – Grânulos de amido de diferentes fontes botânicas	14
Figura 02 - Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b)	15
Figura 03 – Difractogramas de raios X de amidos dos tipos A, B e C	17
Figura 04 – Micrografias eletrônicas de varredura do amido em sua forma granular e após gelatinização	18
Figura 05 – Estrutura química da celulose (a), estrutura química dos principais monossacarídeos que compõem a hemicelulose (b) e estrutura química das principais unidades de fenilpropano que compõem a lignina	22
Figura 06 – Palmeira do babaçu e cachos de cocos babaçu	24
Figura 07 - Coco babaçu com seus respectivos componentes	25
Figura 08 – Mesocarpo do coco babaçu comercializado pela COPPAESP e epicarpo do coco babaçu separado do restante do fruto	28
Figura 09 – Processamento do mesocarpo do coco babaçu	29
Figura 10 – Mesocarpo do coco babaçu processado	29
Figura 11 – Fibras do epicarpo do coco babaçu após moagem em moinho de facas	30
Figura 12 – Processamento do epicarpo do coco babaçu	32
Figura 13 – Fibras do epicarpo do coco babaçu que passaram pelos tratamentos de lavagem, alcalinização e branqueamento	33
Figura 14 – Síntese do amido termoplástico	34
Figura 15 – Síntese dos compósitos	35
Figura 16 – Reação química base do método de Lane e Eynon para determinação de carboidratos	39
Figura 17 – Corpos de prova utilizados no ensaio de absorção de umidade	42
Figura 18 – Ilustração do sistema utilizado nos ensaios de absorção de umidade	42
Figura 19 – Placas de TPS, TPS+F.LAV, TPS+F.ALC e TPS+F.BRA e corpos de prova de TPS, TPS+F.LAV, TPS+F.ALC e TPS+F.BRA.....	43
Figura 20 – Espectro no infravermelho do mesocarpo do coco babaçu	45

Figura 21 – Curvas TG e DTG do mesocarpo do coco babaçu	46
Figura 22 – Curvas DSC do mesocarpo do coco babaçu	47
Figura 23 – Difratoograma de raios X do mesocarpo do coco babaçu	49
Figura 24 - Micrografias obtidas por MEV do mesocarpo do coco babaçu com aumentos de 1610x (a) e 2500x (b)	50
Figura 25 – Espectros no infravermelho das fibras do epicarpo do coco babaçu lavadas (a), alcalinizadas (b) e branqueadas (c)	52
Figura 26 – Curvas TG (a) e DTG (b) das fibras do epicarpo do coco babaçu lavadas, alcalinizadas e branqueadas	54
Figura 27 – Curvas DSC das fibras do epicarpo do coco babaçu lavadas, alcalinizadas e branqueadas	56
Figura 28 – Difratoogramas de raios X das fibras do epicarpo do coco babaçu lavadas (a), alcalinizadas (b) e branqueadas (c)	57
Figura 29 – Micrografias obtidas por MEV das fibras lavadas Com aumentos de 476x (a) e 1000x (b)	60
Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV das fibras alcalinizadas com aumentos de 500x (a) e 1000x (b)	61
Figura 31 – Micrografias obtidas por MEV das fibras branqueadas com aumentos de 500x (a) e 1000x (b)	62
Figura 32 – Curvas TG (a) e DTG (b) do amido termoplástico e dos compósitos	63
Figura 33 – Curvas DSC do amido termoplástico e dos compósitos	64
Figura 34 – Difratoogramas de raios X do amido termoplástico e dos compósitos	66
Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV do TPS com aumentos de 150x (a) e 500x (b)	68
Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV do compósito TPS+F.LAV com aumentos de 150x (a) e 500x (b)	69
Figura 37 – Micrografias obtidas por MEV do compósito TPS+F.ALC com aumentos de 150x (a) e 500x (b)	70
Figura 38 – Micrografias obtidas por MEV do compósito TPS+F.BRA com aumentos de 150x (a) e 500x (b)	71
Figura 39 – Curvas de absorção de umidade em ambiente de umidade relativa de 75% do amido termoplástico e dos compósitos	72

Figura 40 – Curvas tensão versus deformação da matriz de TPS e dos compósitos	74
Figura 41 – Deformação máxima da matriz de TPS e dos compósitos frente aos ensaios de tração	75
Figura 42 – Tensão máxima da matriz de TPS e dos compósitos frente aos ensaios de tração	75
Figura 43 – Módulo de elasticidade da matriz de TPS e dos compósitos.....	76

Lista de Tabelas

Tabela 01 – Denominações adotados para o amido termoplástico e compósitos obtidos neste trabalho	36
Tabela 02 – Composição química do mesocarpo do coco babaçu	44
Tabela 03 – Valores médios da caracterização físico-química do pó de mesocarpo do babaçu (<i>Orbignya phalerata Mart</i>)	45
Tabela 04 – Resultados da análise das curvas TG e DTG do mesocarpo do coco babaçu	47
Tabela 05 – Resultados da análise das curvas TG e DTG das fibras do epicarpo do coco babaçu	55
Tabela 06 – Índice de cristalinidade das fibras do epicarpo do coco babaçu	58
Tabela 07 – Resultados da análise das curvas TG e DTG do amido termoplástico e dos compósitos	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 Amido	14
2.2 Amido Termoplástico	18
2.3 Fibras lignocelulósicas	20
2.4 Babaçu	23
3 OBJETIVOS	27
3.1 Objetivo geral	27
3.2 Objetivos específicos	27
4 PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1 Materiais	28
4.2 Processamento do mesocarpo do coco babaçu	28
4.3 Processamento do epicarpo do coco babaçu	30
4.3.1 Pré-tratamento	30
4.3.2 Lavagem	30
4.3.3 Alcalinização	31
4.3.4 Branqueamento	31
4.4 Síntese do amido termoplástico	33
4.5 Síntese dos compósitos	34
4.6 Caracterização dos materiais	36
4.6.1 Composição centesimal do mesocarpo do coco babaçu	36
4.6.1.1 Teor de umidade	37
4.6.1.2 Teor de cinzas	37
4.6.1.3 Teor de lipídios	37
4.6.1.4 Proteínas	38
4.6.1.5 Carboidratos Totais e Amido	39
4.6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40

4.6.3	Análise Termogravimétrica (TG)	40
4.6.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	40
4.6.5	Difração de Raios X (DRX)	41
4.6.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
4.6.7	Absorção de umidade	41
4.6.8	Propriedades Mecânicas: ensaios de tração	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Caracterização do mesocarpo do coco babaçu	44
5.1.1	Análise centesimal	44
5.1.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	45
5.1.3	Análise Térmica do mesocarpo do coco babaçu por termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
5.1.4	Difração de raios X (DRX)	48
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
5.2	Caracterização das fibras do epicarpo do coco babaçu	51
5.2.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	51
5.2.2	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	52
5.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	55
5.2.4	Difração de Raios X (DRX)	56
5.2.5	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	59
5.3	Caracterização do amido termoplástico e dos compósitos	63
5.3.1	Análise Térmica do amido termoplástico e dos compósitos por Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	63
5.3.2	Difração de Raios X (DRX).....	65
5.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
5.3.4	Absorção de umidade	72
5.3.5	Propriedades mecânicas do TPS e dos compósitos: ensaios de tração	73
6	CONCLUSÕES	77
7	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Plásticos sintéticos têm sido amplamente utilizados em todos os ramos da atividade humana, gerando um grande volume de resíduos. Como a degradação natural destes materiais demora longos períodos, seu descarte tem causado sérios problemas ambientais. Além disso, a fabricação de plásticos faz uso de matéria prima de fontes não renováveis, principalmente o petróleo. Neste cenário, a comunidade científica tem se esforçado na busca por materiais plásticos biodegradáveis que façam uso de matéria prima renovável (IBRAHIM et al., 2014; GIRONÈS et al., 2014; RAMIREZ et al., 2011). Com este objetivo, tem se destacado os materiais baseados em biopolímeros, principalmente celulose e amido. Ambos são renováveis e abundantes, podendo ser obtidos a custos baixos de diversas fontes botânicas (PRACHAYAWARAKORN et al., 2013; RAMIREZ et al., 2014; ZAINUDDIN et al., 2014).

O amido é um biopolímero semicristalino que, na natureza, se apresenta na forma de grânulos compostos por moléculas de amilose e amilopectina. Estas são polissacarídeos formados por unidades de glicose. Quando os grânulos de amido são submetidos à alta temperatura, tensão de cisalhamento e na presença de uma substância plastificante (água e/ou glicerol, por exemplo), sua estrutura granular semicristalina é destruída, convertendo-se em um material termoplástico (MA et al., 2005; RAMIREZ et al., 2011; RAMIREZ et al., 2014). Este material é conhecido como amido termoplástico (ou pela sigla TPS, do inglês *thermoplastic starch*) e apresenta propriedades que permitem seu processamento por técnicas como extrusão, injeção e moldagem por compressão, tal como para plásticos convencionais (IBRAHIM et al., 2014; PRACHAYAWARAKORN et al., 2013; RAMIREZ et al., 2011).

Porém, o amido termoplástico apresenta propriedades mecânicas inferiores aos termoplásticos convencionais. Além de possuir natureza altamente hidrofílica, o que provoca mudanças de desempenho durante e após o processamento, devido às alterações de conteúdo de água. Isso limita bastante os campos de aplicação deste material (MA et al., 2005; NARKCHAMNAN; SAKDARONNARONG, 2013; PRACHAYAWARAKORN et al., 2013; RAMIREZ et al., 2011; ZAINUDDIN et al., 2014). Assim faz-se necessário buscar alternativas para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à absorção de água do amido termoplástico, sem que sua biodegradabilidade natural seja alterada. Um dos métodos mais promissores para este fim é obtenção de compósitos de amido termoplástico reforçados por fibras lignocelulósicas (GIRONÈS et al., 2014; IBRAHIM et al., 2014; MA et al., 2005; NARKCHAMNAN; SAKDARONNARONG, 2013; RAMIREZ et al., 2011; ROSA et al., 2009).

Fibras lignocelulósicas são materiais vegetais formados por três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. Podem ser consideradas compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose. Estas fibras têm sido aplicadas como reforço em compósitos de matriz termoplástica por apresentarem diversas vantagens em comparação com as fibras sintéticas, como grande abundância, renovabilidade, baixo custo, baixa densidade e biodegradabilidade (ALBINANTE et al., 2013; SILVA et al., 2009). Sua compatibilidade com matrizes termoplásticas pode ainda ser melhorada com a aplicação de tratamentos químicos, como tratamento alcalino e branqueamento que, por removem impurezas superficiais, induzem a uma superfície rugosa das fibras, melhorando a adesão fibra-matriz e, conseqüentemente, as propriedades dos compósitos (ALBINANTE et al., 2013; CAMPOS et al., 2011; ROSA et al., 2009).

Estudos recentes tem relatado o uso de fibras do epicarpo do coco babaçu como reforço em compósitos de matriz polimérica (CARVALHO, 2012; NUNES, 2009). Estas fibras apresentaram propriedades similares a outras fibras utilizadas como agente de reforço em compósitos. Porém, ainda não foram estudadas como reforço de compósitos com matriz de amido termoplástico. Sua utilização representa uma oportunidade de agregar valor ao fruto do babaçu.

O babaçu é uma palmeira muito abundante na região norte e nordeste do Brasil. Produz frutos na forma de elipsoide, chamados de coco babaçu. Cada fruto é constituído de epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoa, com 13, 20, 60 e 7%, em massa, respectivamente (TEIXEIRA, 2008). O principal produto obtido do coco babaçu é o óleo extraído das amêndoas, aplicado nas indústrias de oleoquímicos, cosméticos, biocombustíveis, e alimentos. As demais partes do fruto são subprodutos da extração do óleo. O epicarpo e o endocarpo são utilizados principalmente para produção de carvão. O mesocarpo é comercializado como uma farinha que serve como alimento para seres humanos e animais (MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, 2016). Dependendo da origem, esta farinha contém entre 60 e 70 % de amido, podendo ser explorada para fins de produção de amido termoplástico.

Diante do exposto, este trabalho trata do desenvolvimento de um método de obtenção de amido termoplástico a base do mesocarpo do coco babaçu e de sua aplicação em biocompósitos reforçados com fibras do epicarpo do coco babaçu. Trata também do estudo dos efeitos de tratamentos químicos aplicados nas fibras sobre as propriedades dos compósitos obtidos.

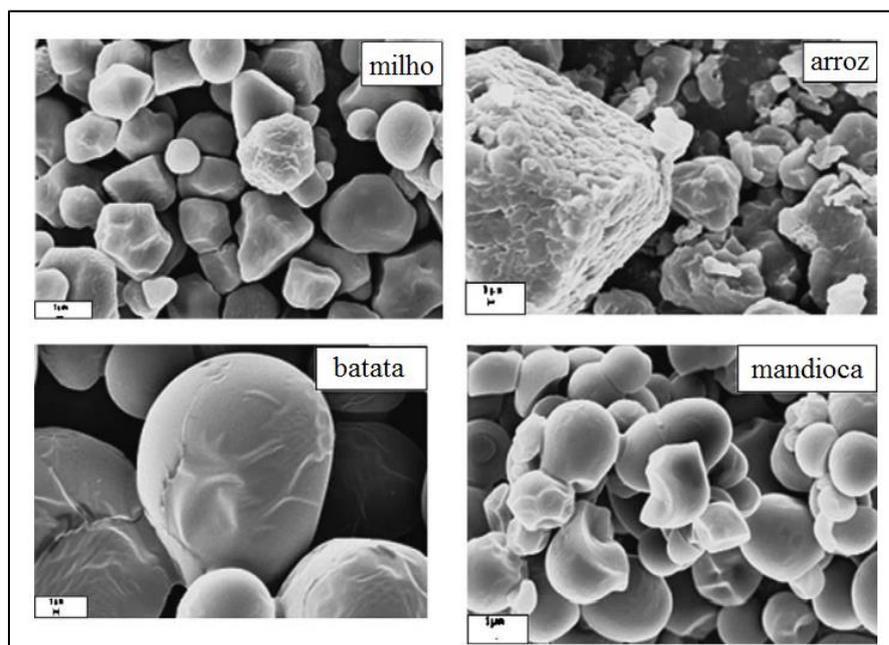
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Amido

O amido é um biopolímero produzido por vegetais, tais como mandioca, milho, batata, ervilha, arroz, aveia, trigo e babaçu, para ser usado como forma de armazenamento de energia. Juntamente com a celulose, constituem as mais abundantes fontes de carboidratos. Ocorre na natureza na forma de estruturas microscópicas altamente organizadas conhecidas como grânulos de amido. Estes grânulos variam de forma (esféricas, ovais ou poliédricas), tamanho (1 a 100 μm de diâmetro), associação (grânulos individuais ou aglomerados) e composição química (glicosídeos, água, proteínas, lipídeos e minerais) de acordo com a origem botânica (AVÉROUS; HALLEY, 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER, 2001; LIU et al., 2009; XIE et al., 2013). A Figura 01 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas.

Os grânulos de amido são compostos principalmente por dois tipos de polissacarídeos: amilose e amilopectina, em proporções que variam com a origem botânica e o grau de maturação. Porém a maioria dos amidos nativos contém de 20 a 30% de amilose e de 70 a 80% de amilopectina (COPELAND et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; LIU et al., 2009; XIE et al., 2014).

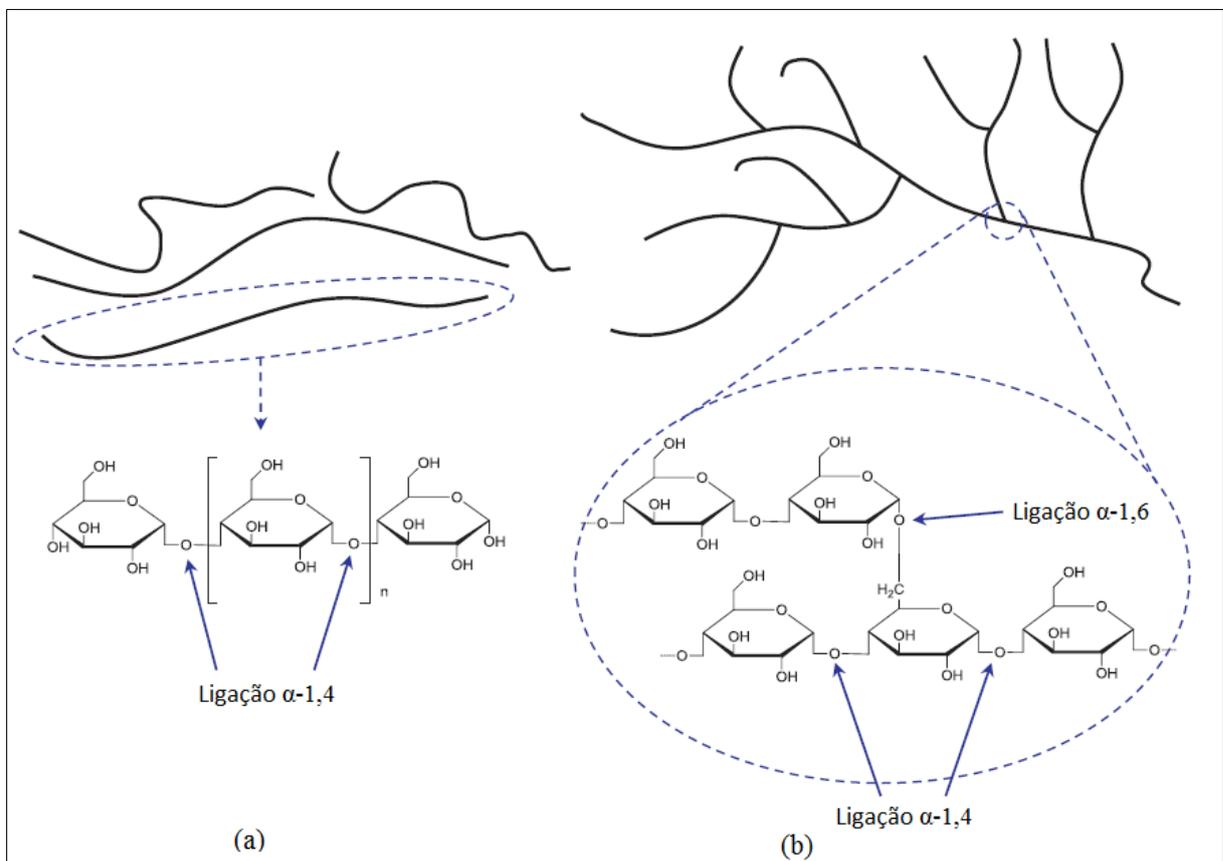
Figura 01 – Grânulos de amido de diferentes fontes botânicas



Fonte: GUINESI et al., 2006

A amilose é um polissacarídeo com cadeia essencialmente linear formada por unidades de α -D-glicopiranoses polimerizadas por ligações glicosídicas α -1,4. Sua massa molar varia de 150.000 – 600.000 g/mol e o seu grau de polimerização consiste normalmente em mais de 1000 unidades de glicose. Apresenta estrutura helicoidal simples, com os átomos de hidrogênio no interior da hélice e os grupos hidroxilas na parte externa (AVÉROUS; HALLEY, 2009; COPELAND et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER, 2001; LIU et al., 2009; XIE et al., 2013). A Figura 02a mostra estrutura química da amilose.

Figura 02 - Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b)



Fonte: XIE et al., 2013

A amilopectina, diferente da amilose, possui ramificações em sua cadeia. É formada por cadeias lineares de α -D-glicopiranoses polimerizadas por ligações glicosídicas α -1,4, mas que apresentam ramificações (5 a 6%) através de ligações α -1,6. Essas ramificações ocorrem em intervalos de 20 - 25 unidades de glicose e possuem um comprimento também de 20 - 25 unidades. A molécula de amilopectina, muito maior que a de amilose, é constituída por 10 a

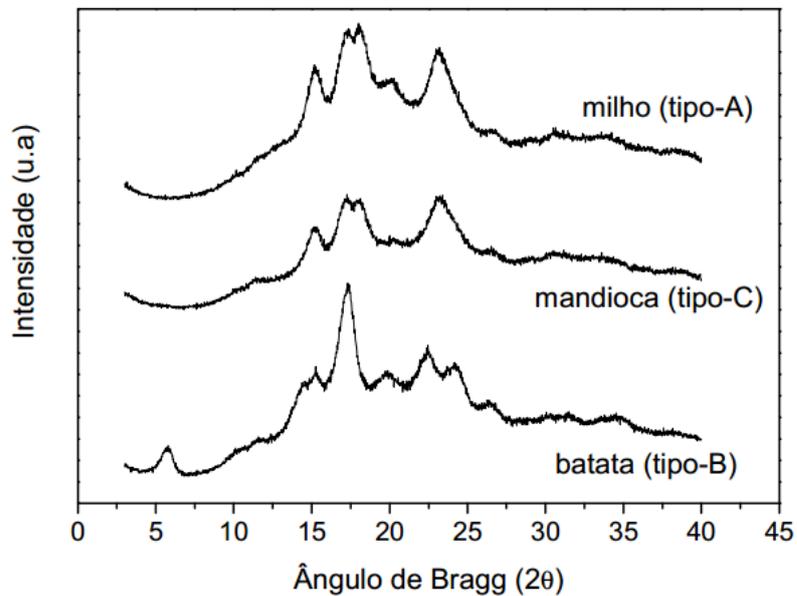
500 mil unidades de glicose, possuindo uma massa molar variando de 10^5 a 10^6 g/mol. É mais compacta que molécula de amilose e apresenta configuração do tipo dupla hélice (COPELAND et al., 2009; HOOVER, 2001; LIU et al., 2009). A Figura 02b apresenta a estrutura química da amilopectina.

Os grânulos de amido possuem estrutura semicristalina formada por regiões amorfas e regiões cristalinas. Embora linear, a conformação de hélices simples da amilose dificulta sua associação regular com outras cadeias e, portanto compõem, juntamente com a parte ramificadas das moléculas de amilopectina, a região amorfa dos grânulos de amido. Por outro lado, a molécula altamente ramificada da amilopectina possui segmentos lineares arranjados como estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. Assim, a cristalinidade do amido é atribuída principalmente à amilopectina (AVÉROUS; HALLEY, 2009; COPELAND et al., 2009; LIU et al., 2009).

A depender do empacotamento das cadeias de amilopectina a cristalinidade do amido pode ser caracterizada por difração de raios X em tipo-A, tipo-B e tipo-C. Amidos tipo-A são encontrados principalmente em cereais, do tipo-B em tubérculos e do tipo-C em legumes, sendo o tipo-C considerado uma estrutura intermediária as anteriores. As estruturas de hélices duplas das formas cristalinas A e B são essencialmente as mesmas. Porém o tipo-B possui maior proporção de cadeias longas, enquanto o tipo-A apresenta estruturas mais compactas, e como consequência o tipo-B apresenta um maior nível de hidratação (AVÉROUS; HALLEY, 2009; CASTAÑO et al., 2014; COPELAND et al., 2009; HOOVER, 2001; ZHANG et al., 2014). A Figura 03 mostra difratogramas de raios X de amidos dos tipos A, B e C.

Mesmo não contribuindo para a cristalinidade do amido, a amilose, após o processo de gelatinização, pode formar complexos com agentes como lipídeos e polióis. Levando a formação de hélices simples que caracterizam outro padrão de cristalinidade, o tipo-V (AVÉROUS; HALLEY, 2009; LIU et al., 2009; XIE et al., 2014).

Figura 03 – Difratomogramas de raios X de amidos dos tipos A, B e C



Fonte: TEIXEIRA, 2007

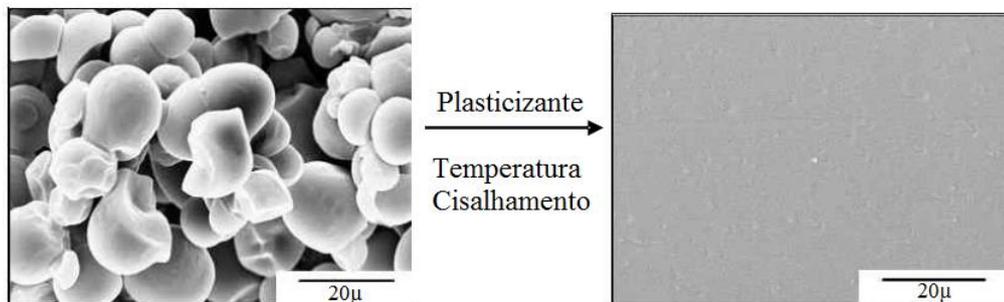
A *gelatinização* do amido ocorre quando, em presença de água e aquecimento, o grânulo incorpora água em sua estrutura, e componentes mais solúveis, como a amilose, e posteriormente a amilopectina, se dissociam e migram para fora do grânulo, que são progressivamente destruídos, dando lugar a um gel composto por uma mistura polimérica. Ocorre um aumento da viscosidade do meio e a cristalinidade é progressivamente reduzida. A temperatura na qual o processo se inicia é denominada temperatura de gelatinização (T_{gel}) e varia de acordo com a origem botânica do amido, estando geralmente na faixa de 60 a 75 °C (COPELAND et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER, 2001; XIE et al., 2014).

A gelatinização do amido é um processo irreversível. Porém, quando o gel resultante da gelatinização é resfriado e deixado em repouso, as moléculas de amilose, por terem estrutura linear, e em decorrência da redução de energia, tentam a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para formar ligações de hidrogênio intermoleculares. Este é fenômeno é denominado de *retrogradação do amido* (COPELAND et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER, 2001; XIE et al., 2014).

2.2 Amido Termoplástico

O amido granular, tal como é encontrado na natureza, não apresenta propriedades termoplásticas, como alguns dos polímeros sintéticos, por conta das fortes ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares que limitam a mobilidade de suas moléculas. Porém, quando é processado na presença de uma substância plasticizante e sob a ação de calor e forças de cisalhamento, a estrutura dos grânulos é destruída, dando lugar a um material fundido, denominado amido termoplástico ou amido desestruturado, também conhecido pela sigla TPS (do inglês *thermoplastic starch*). Neste material, as ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina são substituídas por ligações com as moléculas do plasticizante, ocasionando a destruição da cristalinidade granular e aumentando a mobilidade entre as cadeias poliméricas do amido (LIU et al., 2009; XIE et al., 2014; ZHANG et al., 2014). A Figura 04 apresenta micrografias eletrônicas de varredura do amido em sua forma granular e após gelatinização.

Figura 04 – Micrografias eletrônicas de varredura do amido em sua forma granular e após gelatinização



Fonte: CORRADINI et al., 2007

Para um plasticizante ser eficaz na preparação do TPS, este deve apresentar polaridade e hidroflicidade compatíveis com o amido. Além disso, deve ter ponto de ebulição superior as condições de processamento e secagem do TPS, para evitar sua evaporação durante ou após o processo (AVÉROUS et al., 2009; LIU et al., 2009; XIE et al., 2014).

A água tem um papel fundamental no processo de preparação do amido termoplástico. Pois possibilita o inchamento e a subsequente desestruturação dos grânulos através do rompimento das ligações de hidrogênio entre as cadeias, além disso, atua também como agente plasticizante. Porém amidos termoplásticos plasticizados apenas com água apresentam demasiada instabilidade decorrente da volatilidade da água. Assim, é necessária a adição de um plasticizante adicional para obtenção de materiais estáveis, mais flexíveis e de fácil

manipulação. A resistência e a flexibilidade do TPS são altamente dependentes da adição de plasticizantes não aquosos. Os plasticizantes mais amplamente utilizados na preparação do TPS são os polióis, como glicerol, sorbitol e etilenoglicol. Mas também tem sido empregados plasticizantes a base de nitrogênio (como ureia, formamida e etilenodiamina) e ácido cítrico (AVÉROUS et al., 2009; LIU et al., 2009; XIE et al., 2014).

O amido termoplástico, em comparação com o amido granular, apresenta cristalinidade reduzida e alterada. Três tipos de padrão cristalino são observados para o TPS após o processamento: cristalinidade induzida pelo processamento, cristalinidade induzida pelo envelhecimento e cristalinidade residual. A cristalinidade induzida pelo processamento é decorrente da recristalização da amilose em hélices simples, formando complexos com lipídeos e polióis, caracterizando o padrão de cristalinidade conhecida como tipo-V. A cristalinidade induzida pelo envelhecimento ocorre devido ao fenômeno da retrogradação (recristalização das cadeias de amilose) e a cristalização da amilopectina, resultando em cristalinidade do tipo-B. E a cristalinidade residual é decorrente da desestruturação incompleta dos grânulos de amido (SOEST et al., 1996).

O processo de plasticização possibilita que o amido termoplástico obtido seja processado por técnicas como extrusão, injeção, sopro e moldagem por compressão, tal como para os plásticos convencionais de origem petroquímica. Apresentando ainda vantagens como disponibilidade, baixo custo e biodegradabilidade. Porém, o amido termoplástico apresenta desempenho mecânico insatisfatório, inferior aos termoplásticos convencionais. Além de possuir natureza altamente hidrofílica, o que provoca mudanças de desempenho durante e após o processamento, devido às alterações de conteúdo de água. Isso limita bastante os campos de aplicação deste material (MA et al., 2005; NARKCHAMNAN; SAKDARONNARONG, 2013; PRACHAYAWARAKORN et al., 2013; RAMIREZ et al., 2011; ZAINUDDIN et al., 2014). Assim faz-se necessário buscar alternativas para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à absorção de água do amido termoplástico, sem que sua biodegradabilidade natural seja alterada. As duas alternativas mais investigadas para este fim têm sido a formação de blendas com outros polímeros biodegradáveis e o uso de fibras vegetais como reforço em um compósito de matriz de TPS.

Diversos estudos têm demonstrado que o uso de fibras vegetais como reforço em amido termoplástico leva a uma melhora significativa das propriedades mecânicas. Isto, devido à boa compatibilidade entre as fibras e o amido, decorrente de suas semelhanças químicas. A resistência à absorção de água, também sofre um aumento significativo. Este comportamento está relacionado ao maior caráter hidrofóbico das fibras em comparação com

a matriz de amido termoplástico (ZAINUDDIN et al., 2013; PRACHAYAWARAKOR et al., 2013; RAMIREZ et al., 2011; VALLEJOS et al., 2011).

Prachayawarakor e colaboradores (2013) usaram fibras de juta e sumaúma como reforço em compósitos com matriz de TPS de amido de mandioca. Os teores de fibra variaram de 5% a 15%. Para todas as proporções de fibras empregadas houve um aumento significativo da tensão máxima e do módulo de Young (módulo de elasticidade) em comparação com a matriz de amido pura. Além disso, essa melhora foi maior para os compósitos obtidos com maiores teores de fibra. A absorção de umidade dos compósitos foi significativamente menor que a da matriz de amido a medida que o teor de fibras foi aumentado. Ramirez e colaboradores (2011) tiveram conclusões semelhantes em seus estudos sobre compósitos à base de amido de mandioca reforçados com fibras de coco verde. Assim como Vallejos e colaboradores (2011), que estudaram a aplicação de fibras de bagaço de cama de açúcar como reforço em TPS.

2.3 Fibras lignocelulósicas

O uso de fibras vegetais como reforço de materiais poliméricos tem sido objeto de muita investigação científica na última década, de modo a substituir as fibras sintéticas em materiais compósitos. Isso vem acontecendo principalmente devido às características únicas das fibras vegetais, apresentando diversas vantagens quando em comparação com as fibras sintéticas, como grande abundância, renovabilidade, baixo custo, baixa densidade e menor poder de abrasão, provocando assim menor desgaste dos equipamentos envolvidos em seu processamento. E sobre tudo, são materiais biodegradáveis, característica crucial para componentes que, uma vez tendo esgotado sua vida útil, podem ser descartados. Outra vantagem inerente das fibras vegetais é que podem ser facilmente modificadas por um agente químico, permitindo seu uso com os mais variados tipos de matriz polimérica (ALBINANTE et al., 2013; MOKHOTHU; JOHN, 2015; SILVA et al., 2009).

Fibras vegetais são produzidas em praticamente todos os países e usualmente são designadas como fibras lignocelulósicas. No Brasil, as fibras mais amplamente exploradas são as fibras do coco verde, bananeira, palma, curauá, sisal, juta, bagaço de cana-de-açúcar, palhas de arroz e trigo, piaçava e algodão. Mas também são encontrados relatos da exploração de fibras de carnaúba, buriti e babaçu.

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina, podendo ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose. Suas características estruturais estão

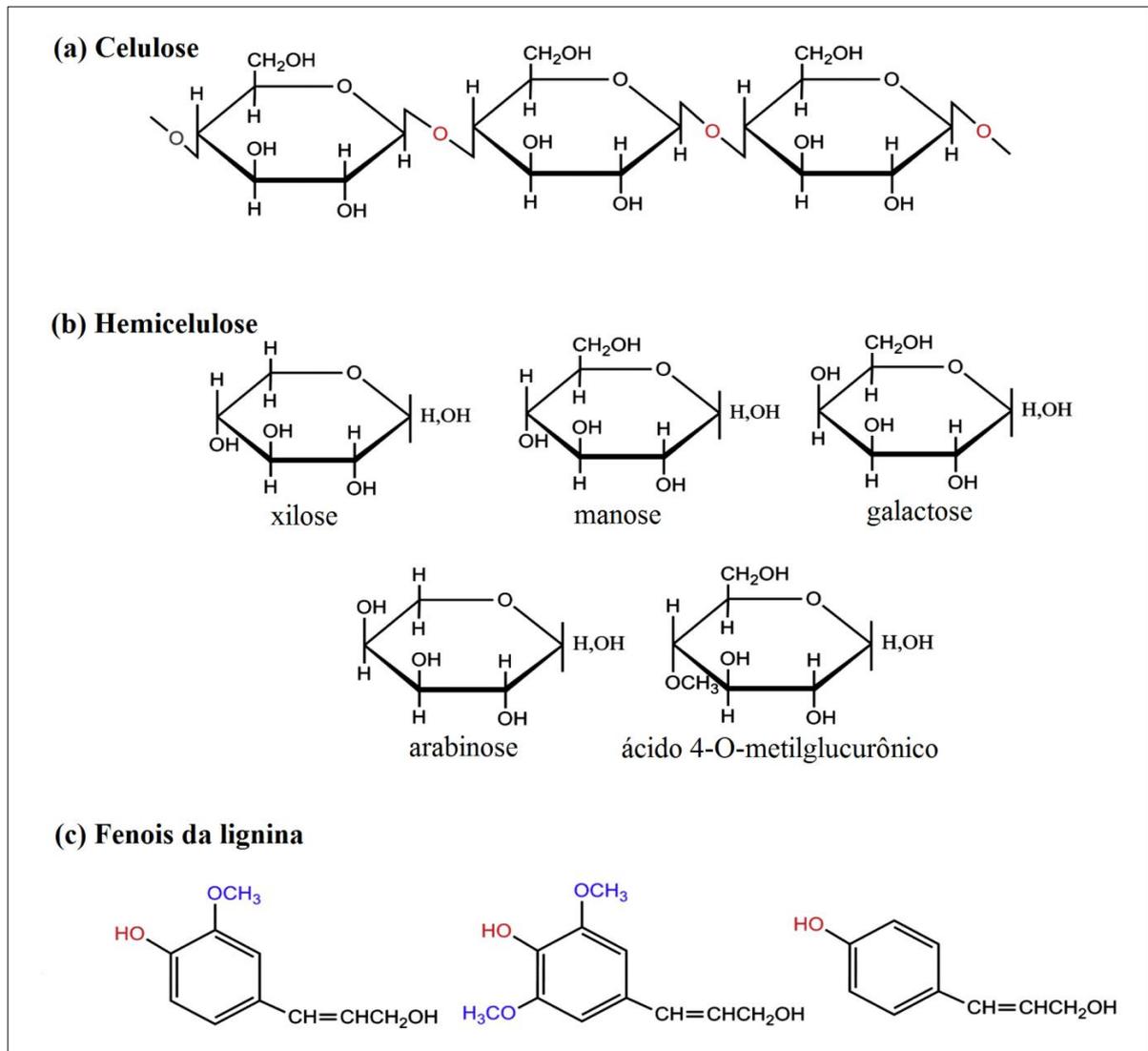
relacionadas à natureza e a cristalinidade da celulose (ALBINANTE et al., 2013; MOKHOTHU; JOHN, 2015; SILVA et al., 2009).

A **celulose** é o material orgânico mais abundante da terra. É um polissacarídeo linear formado por unidades de β -D-glicopiranoses eterificadas por ligações glicosídicas β -1,4. Sua unidade repetitiva, conhecida como celobiose, é formada por duas moléculas de glicose, que contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. São essas ligações de hidrogênio as responsáveis pela cristalinidade da celulose e por sua insolubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos. A celulose é responsável pela resistência das fibras, devido ao seu alto grau de polimerização e orientação molecular. O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40% (ALBINANTE et al., 2013; GURUNATHAN et al., 2015; MOKHOTHU; JOHN, 2015; SILVA et al., 2009). A Figura 05a mostra a estrutura química da celulose.

O termo **hemicelulose** é usado para designar coletivamente os polissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose, em paredes celulares. Estruturalmente mais complexa que a celulose, a hemicelulose consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. Estes monossacarídeos formam uma variedade de moléculas altamente ramificadas, amorfas e muito hidrofílicas (ALBINANTE et al., 2013; GURUNATHAN et al., 2015; MOKHOTHU; JOHN, 2015; SILVA et al., 2009). A Figura 05b mostra a estrutura dos principais monossacarídeos que compõem a hemicelulose.

A **lignina** é o segundo maior componente em massa das fibras vegetais. É um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, elevada massa molecular, altamente ramificada e amorfo. Tem sua macromolécula formada por um sistema aromático, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano, que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. A lignina atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (ALBINANTE et al., 2013; GURUNATHAN et al., 2015; MOKHOTHU; JOHN, 2015; SILVA et al., 2009). A Figura 05c mostra a estrutura das principais unidades de fenilpropano que compõem a lignina.

Figura 05 – Estrutura química da celulose (a), estrutura química dos principais monossacarídeos que compõem a hemicelulose (b) e estrutura química das principais unidades de fenilpropano que compõem a lignina (c).



Fonte: Adaptado de GURUNATHAN et al., 2015

Embora o uso de fibras lignocelulósicas apresente as vantagens já mencionadas, possuem deficiências em suas propriedades que podem comprometer o uso em compósitos poliméricos, como fraco desempenho mecânico, baixa termoplaticidade e temperatura de processamento, alta absorção de umidade e incompatibilidade com termoplásticos de polaridade oposta (ALBINANTE et al., 2013; CAO et al., 2006; KABIR et al., 2013; MOKHOTHU; JOHN, 2015).

A maior parte dos problemas relacionados às fibras naturais se deve a diferenças de polaridade com matriz. Isto conduz a uma dispersão heterogênea das fibras na matriz e, por

consequente, prejudica as propriedades do compósito resultante. Assim, para se obter uma mistura polimérica uniforme e com boas propriedades, é necessário aumentar a interação entre os componentes, o que pode ser conseguido submetendo a fibra a um tratamento químico (ALBINANTE et al., 2013; CAO et al., 2006; KABIR et al., 2013; MOKHOTHU; JOHN, 2015).

A aplicação de tratamentos químicos em fibras vegetais vem sendo amplamente pesquisados e utilizados. Entre eles, podem-se citar o tratamento alcalino, o tratamento com ácidos, com grupos silano, acetil, isocianato e com agentes de branqueamento (como peróxidos e clorito de sódio). Esses tratamentos atuam melhorando a interface entre a fibra e a matriz (ALBINANTE et al., 2013; CAO et al., 2006; KABIR et al., 2013; MOKHOTHU; JOHN, 2015).

Zainuddin e colaboradores (2013) estudaram os efeitos do tratamento alcalino (com hidróxido de sódio) seguido de branqueamento (com clorito de sódio) sobre as propriedades de fibras de kenaf aplicadas como reforço em compósitos com matriz de amido termoplástico. Os autores verificaram que a interação interfacial fibra-matriz melhorou a cada estágio de tratamento químico aplicado, gerando compósitos com propriedades mecânicas significativamente superiores em comparação com os compósitos obtidos com fibras não tratadas. Vários outros trabalhos relatam conclusões parecidas em estudos sobre uma variedade de fibras vegetais aplicadas como reforço em compósitos em diversas matrizes poliméricas (ALBINANTE et al., 2013; BARRETO et al., 2011; CAMPOS et al., 2011; CAO et al., 2006; CARVALHO, 2012; KABIR et al., 2013; MOKHOTHU; JOHN, 2015).

2.4 Babaçu

O babaçu é uma palmeira típica do norte e nordeste brasileiro, com maior ocorrência nos estados do Maranhão, Piauí, Tocantins e Pará. Engloba espécies pertencentes à família *Palmae* com integrantes dos gêneros *Orbignya* e *Attalea*. Ocorre em uma zona de transição entre as florestas úmidas da bacia amazônica e o cerrado do nordeste brasileiro, conhecida como matas de cocais, alcançando cerca de 18 milhões de hectares, distribuídos nos estados do Maranhão, Piauí, Tocantins, Goiás, Mato Grosso, Amazonas e Pará. O Maranhão concentra mais da metade dessa área (cerca de 10 milhões de hectares) e, junto com o Piauí, apresenta zonas de alta densidade, com populações superiores a 200 palmeiras por hectare (ALBIERO et al., 2007; LIMA et al., 2006). É uma planta de importância socioeconômica e cultural, pois famílias que se encontram em suas áreas de ocorrência sobrevivem da agricultura de subsistência associada à exploração da palmeira (LIMA et al., 2006). Suas

folhas são utilizadas na armação de cobertas para casa e, nos períodos de seca, para alimentação animal. As fibras destas mesmas folhas são utilizadas para produzir cestos, peneiras, esteiras, entre outros produtos artesanais. Seu estipe é utilizado na marcenaria e, algumas vezes, como adubo natural. É possível ainda se extrair o palmito e, do caule da palmeira jovem, uma seiva que, fermentada, produz vinho (ALBIERO et al., 2007).

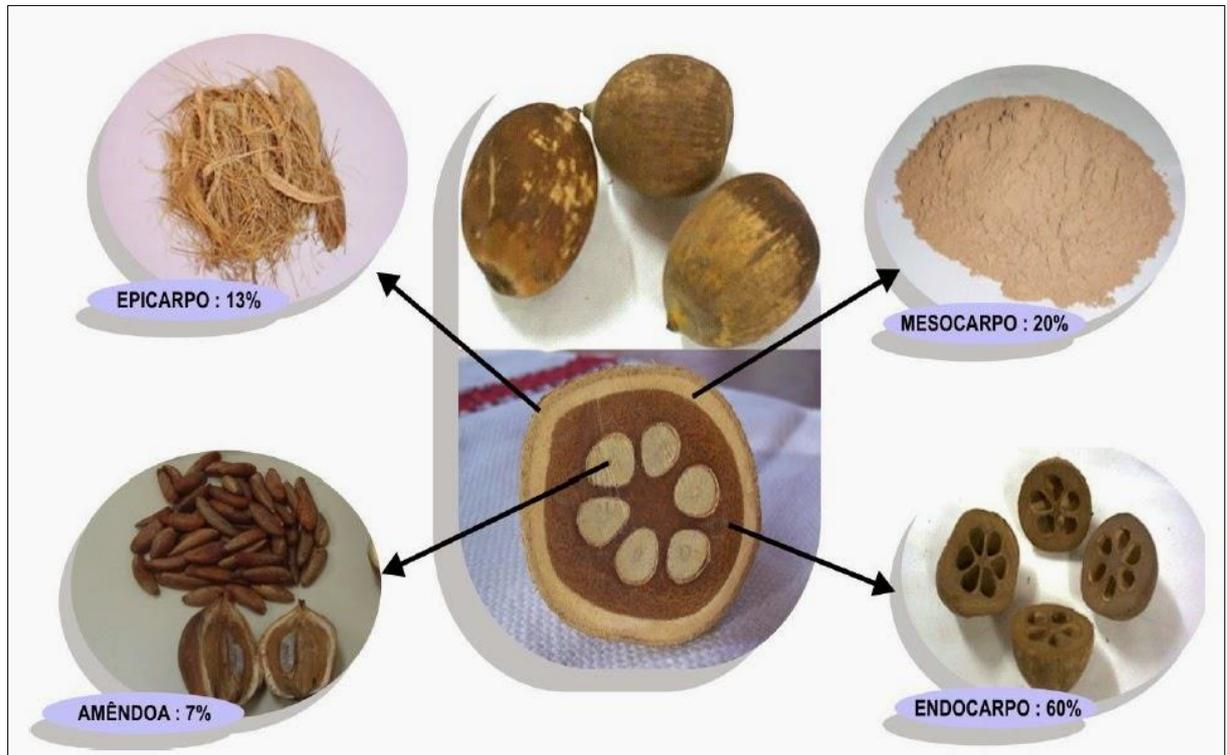
A palmeira de babaçu pode atingir entre 10 a 20 metros de altura com folhas (chamadas de palha) que podem chegar até 8 metros de comprimento. Os frutos do babaçu (cocos babaçu) ocorrem em cachos. Cada safra pode ter entre 3 e 5 cachos, e cada cacho pode produzir de 300 a 500 cocos. Os cocos tem formato elipsoidal, de coloração castanha, pesando entre 90 a 280g cada (ALBIERO et al., 2007; TEIXEIRA, 2008). A Figura 06 mostra a palmeira de babaçu e os cachos de cocos babaçu.

O coco babaçu é composto por três camadas: uma externa e fibrosa (epicarpo); uma intermediária, fibrosa-amilácea (mesocarpo) e uma interna, lenhosa (endocarpo), na qual se encontra inseridas, as amêndoas. É comum, chamarmos de casca, o conjunto das três camadas, as quais correspondem cerca de 93 %, em peso, do coco (PAVLAK et al., 2007). A Figura 07 mostra o coco babaçu com seus respectivos componentes.

Figura 06 – Palmeira do babaçu (à esquerda) e cachos de cocos babaçu (à direita)



Figura 07 - Coco babaçu com seus respectivos componentes



Fonte: Site do projeto Babcoäll

O epicarpo, que corresponde a 12% em peso do coco, é um material fibroso, lignocelulósico, aproveitado principalmente para fins energéticos. O mesocarpo (20% em massa do fruto) é composto de 60 a 70% de amido, sendo utilizado para fins alimentícios tanto para humanos como para animais. O endocarpo, com 60% do fruto, apresenta elevada dureza se prestando à produção de carvão. As amêndoas, que correspondem a 7% do fruto, contêm cerca de 60% de um óleo rico em ácido láurico. O óleo de babaçu é o principal produto obtido desse fruto, e tem sido aplicado nas indústrias oleoquímicas, de cosméticos, de biocombustíveis e, principalmente, de alimentos. Embora tenham grande potencial de utilização, os componentes da casca do coco babaçu (epicarpo, mesocarpo e endocarpo) na maioria das vezes são rejeitos da extração do óleo das amêndoas (TEIXEIRA, 2008; MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016). O mesocarpo do coco babaçu é rico em amido e até o presente momento não foram encontrados relatos sobre sua exploração para fins de obtenção de amido termoplástico, o que pode agregar valor a este componente do fruto.

O epicarpo do coco babaçu, por possuir natureza fibrosa e lignocelulósica, tem sido explorado como reforço em compósitos poliméricos. Nunes (2009) aplicou fibras extraídas do epicarpo do coco babaçu como reforço em compósitos com matriz de resinas derivadas da

glicerina e concluiu que as fibras do epicarpo do coco babaçu apresentam propriedades similares a outras fibras utilizadas como agente de reforço em compósitos. Carvalho (2012) estudou a influência de diversos tratamentos químicos sobre a superfície de fibras extraídas do epicarpo do coco babaçu e verificou um melhora significativa na interação fibra-matriz em compósitos de matriz polimérica.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar amido termoplástico a base do mesocarpo do coco babaçu e sua aplicação em biocompósitos reforçados com fibras do epicarpo do coco babaçu. Bem como avaliar os efeitos de tratamentos químicos aplicados às fibras sobre as propriedades dos compósitos obtidos.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Processar o mesocarpo do coco babaçu de modo a se obter maiores proporções de amido;
- ✓ Sintetizar e caracterizar amido termoplástico a partir do mesocarpo do coco babaçu;
- ✓ Estudar os efeitos de tratamentos superficiais sobre as fibras do epicarpo do coco babaçu;
- ✓ Sintetizar e caracterizar compósitos com matriz de amido do mesocarpo do coco babaçu reforçados com fibras do epicarpo do coco babaçu;
- ✓ Estudar os efeitos da incorporação de fibras do epicarpo do coco babaçu sobre a capacidade de absorção de umidade do amido termoplástico;
- ✓ Estudar a influência da incorporação de fibras do epicarpo do coco babaçu que passaram por diferentes tratamentos superficiais sobre as propriedades de compósitos com matriz de amido termoplástico.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Mesocarpo do coco babaçu foi adquirido da cooperativa dos pequenos produtores agroextrativista de Esperantinópolis (COPPAESP), que tem por objetivo comercializar os produtos dos trabalhadores rurais e das quebradeiras de coco babaçu da microrregião do Médio Mearim, estado do Maranhão. O epicarpo do coco babaçu foi gentilmente cedido pela Embrapa Meio Norte, já separado do restante do fruto (Figura 08). Glicerol P.A. e hidróxido de sódio P.A. foram adquiridos da Vetec. Clorito de sódio P.A. foi adquirido da Sigma-Aldrich e ácido acético glacial foi adquirido da Synth.

Figura 08 – Mesocarpo do coco babaçu comercializado pela COPPAESP (à esquerda) e epicarpo do coco babaçu separado do restante do fruto (à direita)



Fonte: Central do cerrado



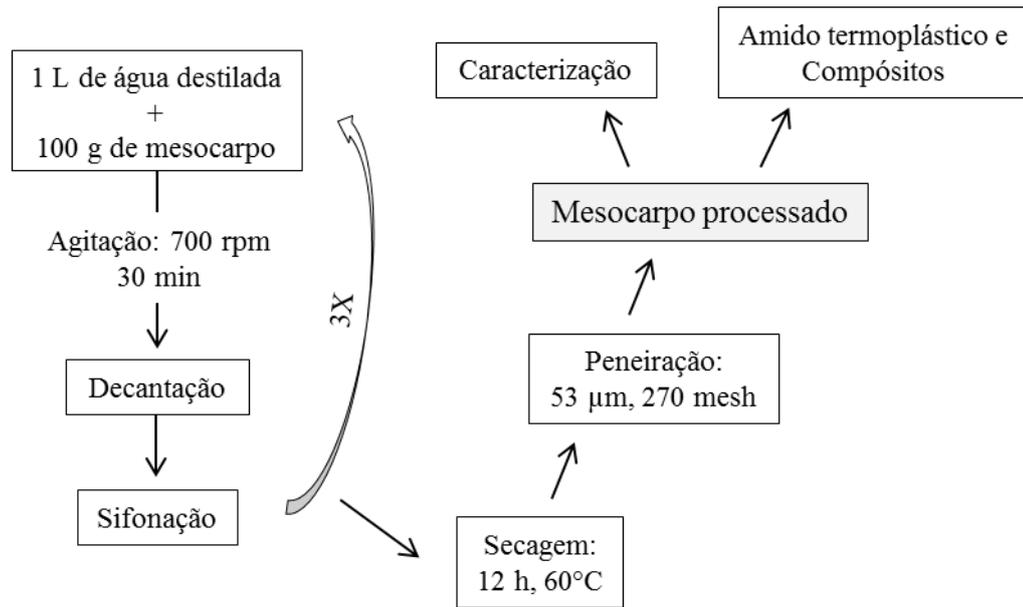
Fonte: fotografado pelo autor

4.2 Processamento do mesocarpo do coco babaçu

Antes da aplicação na síntese do amido termoplástico e dos compósitos, o mesocarpo do coco babaçu foi processado de forma que se eliminassem possíveis interferentes e se obtivesse maiores proporções de amido. O mesocarpo foi lavado para remoção de componentes hidrossolúveis. Onde foi imerso em água destilada na proporção de 100 g de mesocarpo para cada 1 L de água, e mantido em agitação mecânica a 700 rpm por 30min. Esse sistema permaneceu em repouso durante a noite para que ocorresse decantação e o sobrenadante foi retirado por sifonação. Esse procedimento foi realizado três vezes. Posteriormente, foi seco em estufa por 12h a 60 °C. Em seguida o mesocarpo foi moído e peneirado em peneira com abertura de 53 μm (270 mesh) para retirada de materiais fibrosos (MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, 2016). O mesocarpo assim processado foi

caracterizado e aplicado na síntese do amido termoplástico e dos compósitos. O esquema apresentado na Figura 09 resume a metodologia adotada no processamento do mesocarpo do coco babaçu e a Figura 10 mostra o mesocarpo processado.

Figura 09 – Processamento do mesocarpo do coco babaçu



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 10 – Mesocarpo do coco babaçu processado



Fonte: fotografado pelo autor

4.3 Processamento do epicarpo do coco babaçu

4.3.1 Pré-tratamento

Inicialmente, o epicarpo do coco babaçu foi lavado com água corrente para remoção de impurezas e resíduos de mesocarpo, e seco em estufa a 90 °C por 12h. Em seguida, foi triturado em um moinho de facas, de modo a se obter fibras com os menores tamanhos possíveis, favorecendo sua dispersão na matriz termoplástica (CARVALHO, 2012; NUNES, 2009). A Figura 11 mostra as fibras do epicarpo do coco babaçu logo após moagem.

Figura 11 – Fibras do epicarpo do coco babaçu após moagem em moinho de facas



Fonte: fotografado pelo autor

4.3.2 Lavagem

As fibras obtidas da moagem foram lavadas com água destilada a fim de se remover compostos solúveis. Nesta etapa, foram imersas na proporção de 200 g de fibras para cada 800 mL de água destilada, e postas em agitação mecânica a 500 rpm por 20min. Em seguida, foram filtradas e lavadas sucessivas vezes, até que a água de lavagem se tornasse translúcida. Posteriormente, foram secas em estufa a 90 °C por 12h (CAMPOS et al., 2011).

As fibras oriundas do processo de lavagem foram divididas em três partes. Uma parte foi destinada à caracterização, outra parte foi destinada à obtenção dos compósitos e a outra parte seguiu para a aplicação no processo de alcalinização.

4.3.3 Alcalinização

As fibras provenientes do processo de lavagem foram imersas em solução de hidróxido de sódio 4% (m/v), na proporção de 200 g de fibras para cada 800 mL de solução, e postas em agitação mecânica (500 rpm) por 2h a 70 °C. Esse processo foi repetido três vezes e após cada repetição as fibras foram filtradas e lavadas sucessivas vezes até a neutralização da água de lavagem, removendo assim os componentes solúveis em álcalis (BARRETO et al., 2011; RODRIGUEZ; THIELEMANS; DUFRESNE, 2006; SHELAMI et al., 2012). Foram então secas em estufa por 12h a 90 °C.

As fibras provenientes do processo de alcalinização foram divididas em três partes. Uma parte foi destinada à caracterização, outra parte foi destinada à obtenção dos compósitos e a outra parte seguiu para a aplicação no processo de branqueamento.

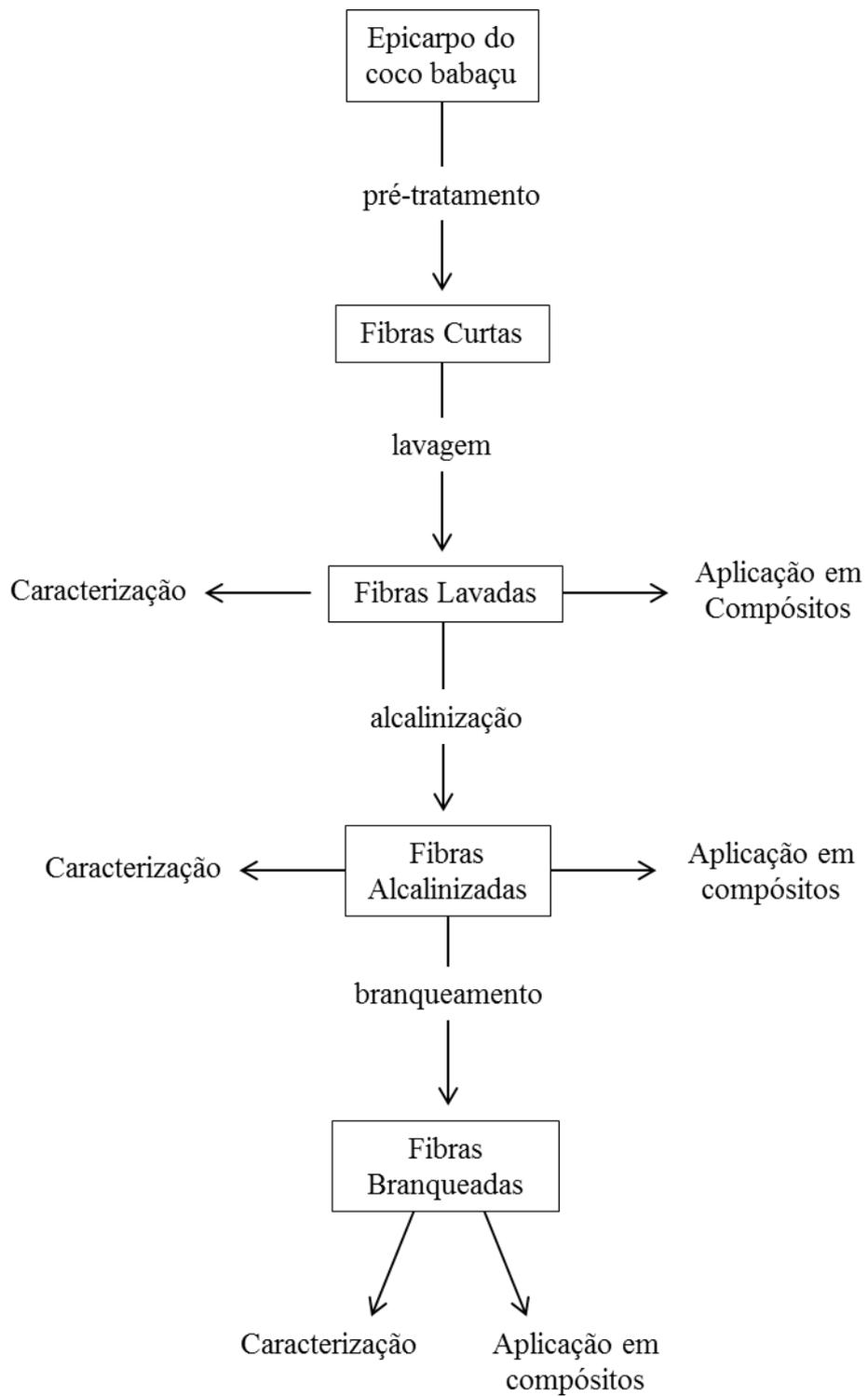
4.3.4 Branqueamento

As fibras oriundas da alcalinização seguiram para o processo de branqueamento. A solução de branqueamento foi composta por partes iguais de um tampão de acetato (solução aquosa formada por 2,7 g de hidróxido de sódio e 7,5 mL de ácido acético glacial em cada 100 mL de solução), solução aquosa de clorito de sódio (1,7% m/v), e água destilada. As fibras foram imersas nesta solução na proporção de 200 g de fibras para cada 800 mL de solução, e postas em agitação mecânica (500 rpm) por 4 h a 70 °C. Este processo foi realizado três vezes e após cada repetição as fibras foram filtradas e lavadas sucessivas vezes até a neutralização da água de lavagem (RODRIGUEZ; THIELEMANS; DUFRESNE, 2006; SHELAMI et al., 2012). Foram então secas em estufa por 12h a 90 °C.

As fibras oriundas do processo de branqueamento foram divididas em duas partes. Uma parte foi destinada à caracterização e a outra parte foi destinada à obtenção dos compósitos.

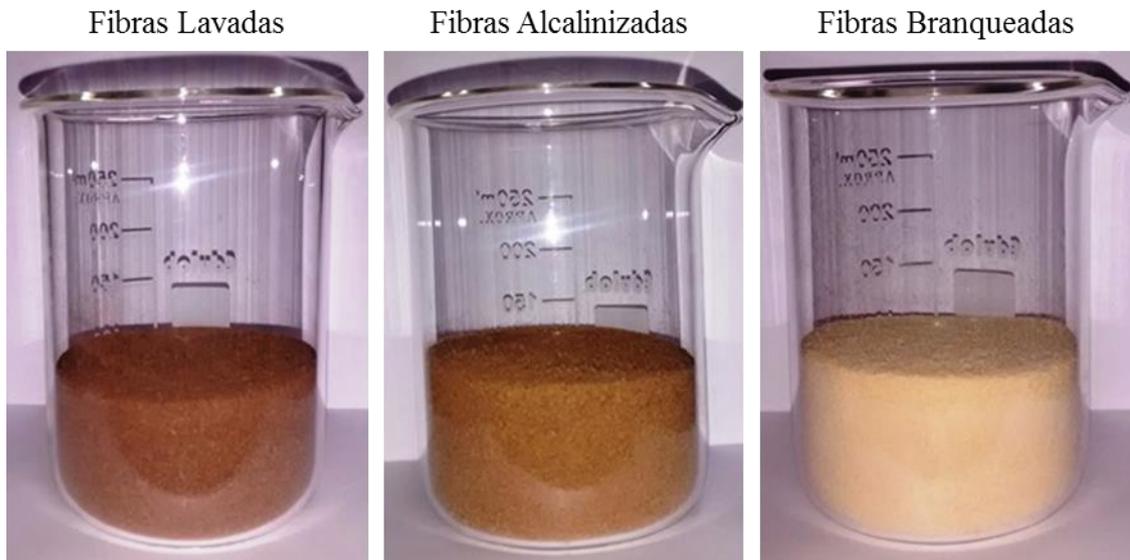
Após cada etapa de tratamento aplicado (lavagem, alcalinização e branqueamento), as porções de fibras que seriam destinadas a caracterização e a obtenção dos compósitos passaram por uma peneira granulométrica de 140 mesh, obtendo-se um pó com fibras de até 106 µm (CARVALHO, 2012; NUNES, 2009). As fibras assim obtidas foram denominadas de *fibras lavadas*, *fibras alcalinizadas* e *fibras branqueadas*. O esquema apresentado na Figura 12 ilustra o processo ao qual o epicarpo do coco babaçu foi submetido. E a Figura 13 mostra as fibras do epicarpo do coco babaçu que passaram pelos estágios de tratamento.

Figura 12 – Processamento do epicarpo do coco babaçu



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 13 – Fibras do epicarpo do coco babaçu que passaram pelos tratamentos de lavagem, alcalinização e branqueamento



Fonte: fotografado pelo autor

4.4 Síntese do amido termoplástico

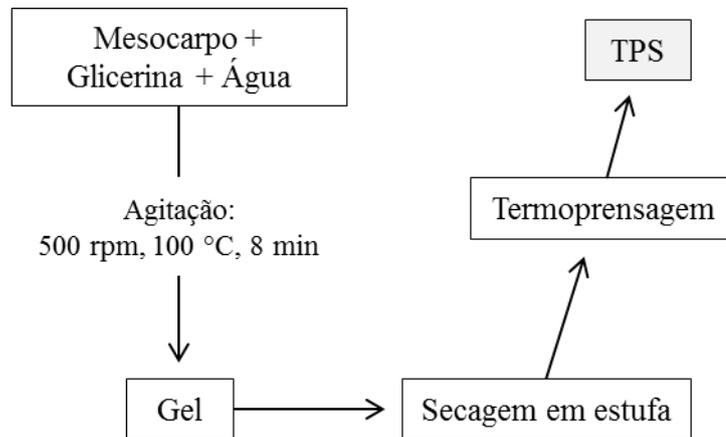
O amido termoplástico e os compósitos foram produzidos pela técnica de moldagem em solução, utilizando glicerol como plastificante e água destilada como solvente (RAMIREZ et al., 2011; GIRONÈS et al., 2012; ZAINUDDIN et al., 2013).

Como é a primeira vez que o mesocarpo do coco babaçu é aplicado na síntese de amido termoplástico, foi necessário fazer um estudo preliminar para se determinar que proporção de glicerol deve ser empregada como plastificante para se obter materiais homogêneos, flexíveis e sem rachaduras. Assim, foram sintetizados amidos termoplásticos com proporção de glicerina variando de 10 a 60%, de acordo com método descrito no parágrafo abaixo. Desse modo, determinou-se que o nível mínimo de glicerol necessário para formar materiais homogêneos, flexíveis e sem rachaduras é de 40%, com base na massa de mesocarpo seco.

Na síntese do amido termoplástico, inicialmente 14,67 g de glicerol foram dissolvidas em 50 mL água. Em seguida, 22 g de mesocarpo (base seca) foram adicionados aos poucos e o sistema colocado em agitação mecânica (500 rpm) por 5min para que ocorresse homogeneização completa. A agitação foi mantida e a mistura foi aquecida até 100 °C, e permaneceu nesta temperatura por 8min, de forma que ocorresse completa gelatinização da mistura. O gel formado foi depositado em uma placa de vidro e a água evaporada em estufa a

60 °C (RAMIREZ et al., 2011; GIRONÈS et al., 2012; ZAINUDDIN et al., 2013). O esquema na Figura 14 ilustra o procedimento adotado na síntese do amido termoplástico.

Figura 14 – Síntese do amido termoplástico



Fonte: elaborado pelo autor

4.5 Síntese dos compósitos

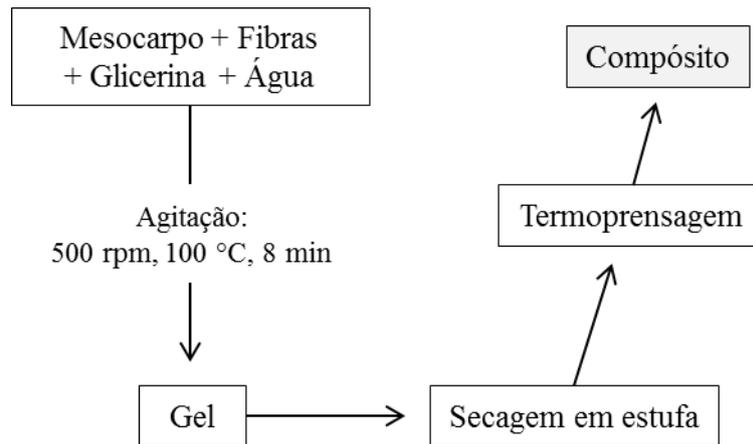
De maneira similar ao realizado para a obtenção do amido termoplástico, foi feito um estudo preliminar a fim de se determinar um nível ótimo de adição das fibras do epicarpo do coco babaçu que permitisse estudar seus efeitos sobre as propriedades do amido termoplástico, levando em consideração a pretensão de se obter materiais homogêneos, flexíveis, sem rachaduras e que apresentassem boa dispersão das fibras. Assim, foram sintetizados compósitos com proporção de fibras variando de 2 a 10%, de acordo com método descrito no parágrafo abaixo. Dessa forma, os compósitos estudados nesse trabalho foram sintetizados com 95% de matriz de amido termoplástico (soma das massas de mesocarpo e glicerol) e 5% de fibras.

Na síntese dos compósitos, inicialmente 14,67 g de glicerol foram dissolvidas em 50 mL de água. Enquanto que, 1,93 g das fibras (lavadas, alcalinizadas ou branqueadas) foram misturadas a 22 g de mesocarpo. Juntaram-se essas duas misturas e o sistema foi colocado em agitação mecânica (500 rpm) por 5min para que ocorresse homogeneização completa. A agitação foi mantida e a mistura foi aquecida até 100 °C, e permaneceu nesta temperatura por 8min, de forma que ocorresse completa gelatinização da mistura. O gel formado foi depositado em uma placa de Petri e a água evaporada em estufa a 60 °C (RAMIREZ et al.,

2011; GIRONÈS et al., 2012; ZAINUDDIN et al., 2013). O esquema na Figura 15 ilustra o procedimento adotado na síntese dos compósitos.

Após a secagem tanto o amido termoplástico como os compósitos foram moldados por termoprensagem sob carga de 3 toneladas, a 130 °C, durante 30min.

Figura 15 – Síntese dos compósitos



Fonte: elaborado pelo autor

A Tabela 01 mostra as denominações adotadas para o amido termoplástico e os compósitos sintetizados com cada uma das fibras. Doravante, iremos nos referir a estes materiais como o especificado nesta tabela.

Tabela 01 – Denominações adotados para o amido termoplástico e compósitos obtidos neste trabalho

Material	Materiais de partida	Denominação
Matriz de amido termoplástico	Mesocarpo + glicerina + água	TPS
Compósitos reforçados com as fibras lavadas	Mesocarpo + glicerina + água + fibras lavadas	TPS+F.LAV
Compósitos reforçados com as fibras alcalinizadas	Mesocarpo + glicerina + água + fibras alcalinizadas	TPS+F.ALC
Compósitos reforçados com as fibras branqueadas	Mesocarpo + glicerina + água + fibras branqueadas	TPS+F.BRA

Fonte: elaborado pelo autor

4.6 Caracterização dos materiais

4.6.1 Composição centesimal do mesocarpo do coco babaçu

A composição centesimal do mesocarpo do coco babaçu que passou pelo processo descrito no item 4.2 foi determinada segundo os métodos oficiais descritos pela AOAC. O teor de umidade foi determinado por secagem direta em estufa a 105 °C (procedimento nº 925.09). O teor de cinzas foi determinado por incineração de massa conhecida da amostra a 550 °C (procedimento nº 923.03). A determinação do teor de lipídios foi realizada por extração contínua com hexano (procedimento nº 963.15). A determinação do teor de proteínas foi realizada pelo método de Kjeldahl (procedimento nº 991.20). O teor de carboidratos totais foi determinado pelo método de Lane e Eynon, segundo o descrito no procedimento 043/IV do Instituto Adolfo Lutz. O teor de amido foi calculado pela multiplicação do teor de carboidratos pelo fator de conversão 0,9. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em termos de média e desvio padrão.

4.6.1.1 Teor de umidade

A determinação de umidade no mesocarpo do coco babaçu foi realizada por secagem direta em estufa a 105 °C, no Laboratório de Bromatologia e Bioquímica de Alimentos do departamento de Nutrição da UFPI.

Cerca de 0,47 g da amostra foram pesadas em cápsula de porcelana previamente tarada e aquecidas em estufa durante 4h, a 105 °C. Em seguida, foram resfriadas em dessecador e novamente pesadas. Os processos de aquecimento, resfriamento e pesagem foram repetidos até que se atingisse massa constante entre pesagens sucessivas. A equação 01 foi utilizada para o cálculo da percentagem de umidade (U%):

$$U\% = \frac{(M_a - M_s)}{M_a} \times 100 \quad (01)$$

onde M_a é a massa inicial da amostra (antes da secagem) e M_s é a massa da amostra após a secagem.

4.6.1.2 Teor de Cinzas

O teor de cinzas do mesocarpo do coco babaçu foi determinado por incineração de massa conhecida da amostra, no Laboratório de Bromatologia e Bioquímica de Alimentos do departamento de Nutrição da UFPI.

Cerca de 1 g da amostra foi pesada em um cadinho de porcelana previamente tarado. Carbonizada em bico de Bunsen e em seguida incinerada em forno mufla a 550 °C por 12h. O resíduo resultante da incineração corresponde às cinzas. A equação 02 foi utilizada para cálculo da percentagem de cinzas (Cz%):

$$Cz\% = \frac{M_c}{M_a} \times 100 \quad (02)$$

onde M_a é massa inicial da amostra e M_c é a massa das cinzas resultantes da incineração.

4.6.1.3 Teor de Lipídios

A determinação de lipídios no mesocarpo do coco babaçu foi realizada por extração contínua com hexano em um extrator de lipídios de marca Tecnal, no Laboratório de Bromatologia do IFPI.

Cerca de 1 g da amostra foi pesada em cartucho de celulose e seca em estufa a 105 °C por 3h, para eliminação da umidade. Em seguida foram levadas ao aparelho de extração de lipídios. A extração foi realizada durante 6h a 60 °C. 100 mL de hexano foram utilizados na

extração de cada replicata. Ao término, os tubos reboilers contendo os resíduos lipídicos extraídos foram secos em estufa a 105 °C, onde permaneceram por 1h para que se evaporassem os resíduos de solvente. Em seguida, foram resfriados em dessecador e pesados. A massa do extrato hexânico obtido foi usada para calcular o teor de lipídios. A equação 03 foi utilizada para o cálculo do percentual de lipídios (L%):

$$L\% = \frac{M_L}{M_a} \times 100 \quad (03)$$

onde M_a é a massa inicial da amostra e M_L é a massa de resíduos lipídicos obtida da extração.

4.6.1.4 Proteínas

A determinação do teor de proteínas no mesocarpo do coco babaçu foi realizada pelo método de Kjeldahl, no Laboratório de Bromatologia e Bioquímica de Alimentos do departamento de Nutrição da UFPI. O método se baseia na digestão da matéria orgânica por ácido sulfúrico fumegante, catalisada por uma mistura de CuSO_4 e K_2SO_4 (digestão). O nitrogênio da amostra é convertido em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Concluída a digestão, NaOH é adicionado a amostra, liberando amônia (NH_3), que é destilada e recolhida em um erlenmeyer contendo H_2SO_4 , onde se converte novamente em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. O excesso de ácido é titulado com uma solução de NaOH e o resultado obtido usado no cálculo do teor de proteínas (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Cerca de 1 g da amostra foi pesada e envolvida em papel manteiga. Esse conjunto foi colocado em um tubo digestor juntamente com 7 mL de ácido sulfúrico concentrado e a mistura catalítica (2 g K_2SO_4 e 40 mg de CuSO_4). A digestão foi realizada a 400 °C por, em média, 6h. Em seguida a amostra, já digerida, foi resfriada e transferida para o destilador, onde foi neutralizada com uma solução de NaOH 40% e, em seguida, destilada. A amônia formada foi recolhida em um erlenmeyer contendo 25 mL de ácido sulfúrico 0,05 mol/L e 3 gotas de vermelho de metila. O excesso de ácido sulfúrico foi titulado com NaOH 0,1 mol/L e o resultado usado no cálculo do percentual de proteínas (P%) usando a equação 04.

$$P\% = \frac{V \cdot 0,14 \cdot f}{M} \quad (04)$$

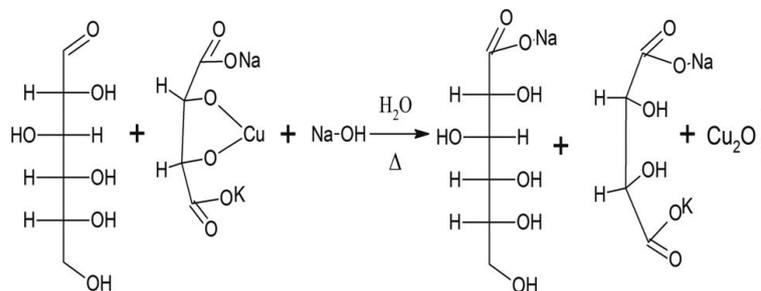
onde V é a diferença entre o volume de ácido sulfúrico 0,05 mol/L e o volume de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gastos na titulação (em mL). M é a massa da amostra (em gramas) e f é o fator de conversão (5,75).

4.6.1.5 Carboidratos Totais e Amido

A determinação do teor de carboidratos e de amido foi realizada através do método de Lane e Eynon, no Laboratório de Bromatologia do IFPI. O método se baseia na redução do cobre (Cu^{2+}) do reagente de Fehling por aldoses ou cetoses, formando óxido de cobre (Cu_2O). O reagente de Fehling é formado por duas soluções: Fehling A (solução de sulfato de cobre 34,65 g/L) e Fehling B (solução contendo 173 g de tartarato de sódio e potássio e 125 g de KOH, por litro), que são misturadas no momento da análise (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

O Cu^{2+} forma um complexo com o tartarato em meio alcalino (de coloração azul anil) que, quando titulado com uma solução contendo aldoses ou cetoses sofre redução a tartarato e óxido cuproso (Cu_2O de coloração vermelho tijolo) que precipita, e o açúcar redutor é oxidado formando um sal sódico como produto (Figura 16) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Figura 16 – Reação química base do método de Lane e Eynon para determinação de carboidratos



Fonte: TAVARES et al., 2010

Carboidratos mais complexos, tais como o amido, não possuem poder redutor, por isso são previamente hidrolisados por meio ácido, liberando monossacarídeos, que são redutores.

Preparo da amostra: 5 g da amostra foram pesadas e transferidas para um erlenmeyer com 100 mL de água. Foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico concentrado e a mistura foi aquecida até a ebulição por 60min. Após o resfriamento, foi neutralizada com NaOH 40%, usando fenolftaleína como indicador. Em seguida, a mistura foi diluída até 250 mL e filtrada. O filtrado foi recebido em um erlenmeyer e transferido para a bureta.

Titulação: Em um erlenmeyer foram misturados 10 mL da solução de Fehling A, 10 mL da solução de Fehling B e 40 mL de água destilada. Essa mistura foi levada ao aquecimento até a ebulição, e então titulada com a solução da bureta. O desaparecimento da

coloração azul e aparecimento de precipitado vermelho tijolo indicaram o ponto final da titulação.

A equação 05 foi utilizada para o cálculo do percentual de carboidratos (C%):

$$C\% = \frac{V \cdot T}{M_a \cdot v} \cdot 100 \quad (05)$$

onde V é o volume para o qual a amostra hidrolisada foi diluída, T é o título de Fehling, M_a é a massa da amostra utilizada na análise e v é o volume de solução gasto na titulação (o título de Fehling (T) indica a massa em g de glicose correspondente a 10 mL das soluções de Fehling. Nessa análise foram utilizadas soluções de Fehling de marca Dinâmica, que são adquiridas prontas para uso e com T = 1,000).

Teor de amido: O teor de amido foi calculado pela multiplicação do teor de carboidratos pelo fator de conversão 0,9.

4.6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. Os materiais foram previamente secos em estufa e prensados em pastilhas de KBr utilizando 100 mg de KBr e 1 mg de amostra. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.6.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos materiais foi estudada por termogravimetria utilizando-se um analisador termogravimétrico Shimadzu, TGA-51, no Laboratório de Materiais (LabMat) do IFPI. As amostras foram acondicionadas em porta-amostras de platina e os experimentos foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min. A temperatura foi elevada até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análises por calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em um calorímetro Shimadzu DSC – 60, do tipo fluxo de calor, no Laboratório de Biodiesel e Materiais (LBM) da UFPI. Os experimentos foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min. As amostras foram acondicionadas em porta-amostras de alumínio e um porta-amostras vazio foi utilizado como referência. A temperatura foi elevada até 500 °C, com taxa

de aquecimento de 10 °C/min. As massas utilizadas nas análises foram: 6,0 mg para o mesocarpo do coco babaçu, 1,2 mg para as fibras do epicarpo do coco babaçu e 6,3 mg para o amido termoplástico e os compósitos.

4.6.5 Difração de Raios X (DRX)

Análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X PANalytical Empyrean, no Laboratório de Materiais (LabMat) do IFPI. Foram realizadas varreduras de 5° a 60° (2 θ), com velocidade de 2°/min e o equipamento operando em potência de 40 kV/40 mA, com radiação de CoK α . O mesocarpo e as fibras do epicarpo do coco babaçu foram analisados na forma de pó, e o amido termoplástico e os compósitos na forma de filmes de aproximadamente 3,35 mm de espessura.

4.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada em um microscópio eletrônica de varredura FEI, Quanta FEG 250. Antes de serem levadas ao microscópio, as amostras foram colocadas sobre fita adesiva de carbono e cobertas com uma camada finíssima de ouro em um metalizador Quorum, Q150R ES. O mesocarpo e as fibras foram analisados na forma de pó. Para análise do TPS e dos compósitos um corte transversal foi realizado nas peças obtidas na termoprensagem.

4.6.7 Absorção de umidade

Os ensaios de absorção de umidade do TPS e dos compósitos foram realizados em ambiente de umidade relativa de 75%, obtido através do uso de solução saturada de cloreto de sódio seguindo as orientações da norma ASTM E104 – 02.

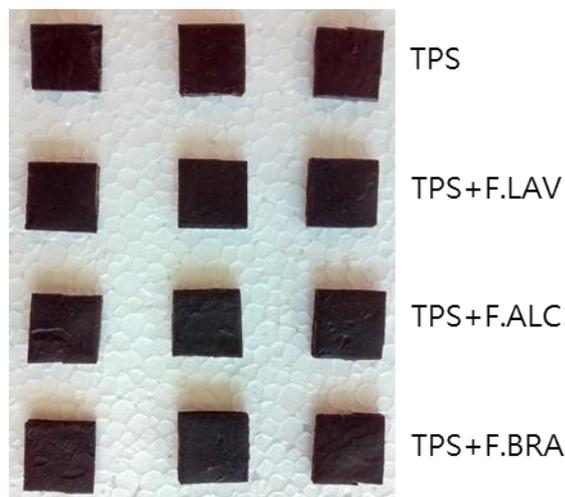
Os corpos de prova foram cortados na forma de pequenos quadrados com os lados medindo cerca de 19 mm, a partir de placas moldadas à quente com espessura de aproximadamente 3,35 mm (Figura 17). Esses materiais foram secos em estufa a 105 °C por 24 horas, resfriados por 5 minutos em dessecador contendo sílica gel e imediatamente pesados. Esta foi considerada a massa inicial. Em seguida foram colocados em dessecador contendo a solução saturada de cloreto de sódio (Figura 18). Os corpos de prova foram pesados em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio ou a absorção máxima, ou seja, até que a obtenção de peso constante entre pesagens sucessivas (CORRADINI et al., 2008; SAHA et al., 2016; VALLEJOS et al., 2011). Três corpos de prova foram testados para cada amostra.

A porcentagem de água absorvida (AA%) foi calculada pela equação 06:

$$AA\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (06)$$

onde M_0 é a massa inicial do corpo de prova, ou seja, antes da exposição a umidade de 75%, e M_t é a massa após um determinado tempo de exposição.

Figura 17 – Corpos de prova utilizados no ensaio de absorção de umidade



Fonte: fotografado pelo autor

Figura 18 – Ilustração do sistema utilizado nos ensaios de absorção de umidade



Fonte: elaborado pelo autor

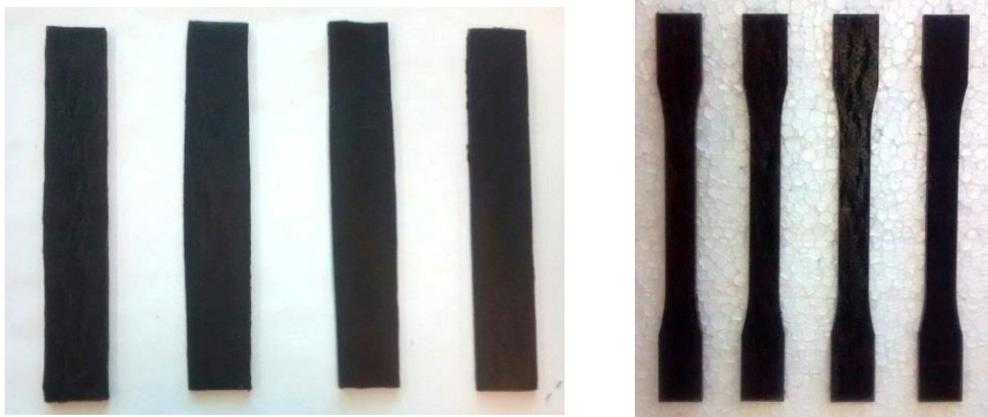
4.6.8 Propriedades Mecânicas: ensaios de tração

Para a obtenção dos corpos de prova o gel formado na síntese do amido termoplástico e dos compósitos (como descrito nos itens 4.4 e 4.5) foi depositado em placas de vidro com dimensões de 35 mm x 200 mm, de forma que, após secagem, pudessem ser termoprensados em moldes de aço com dimensões de 30 mm x 180 mm x 3,0 mm, obtendo-se placas de amido termoplástico ou dos compósitos com aproximadamente estas dimensões (Figura 18). A termoprensagem foi realizada em presa hidráulica a 130 °C e 3 toneladas por 30 min.

As placas obtidas da termoprensagem foram cortadas a laser nos formatos de corpos de prova para materiais do tipo I, segundo o especificado na norma ASTM D638 (Figura 19).

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaios mecânicos Shimadzu AG-X 250 KN, de acordo com a norma ASTM D638. A velocidade do ensaio foi de 5 mm/min. Foram testados 5 corpos de prova para cada amostra e os resultados expressos em termos de média e desvio padrão.

Figura 19 – Placas de TPS, TPS+F.LAV, TPS+F.ALC e TPS+F.BRA e corpos de prova de TPS, TPS+F.LAV, TPS+F.ALC e TPS+F.BRA (da esquerda para direita)



Fonte: fotografado pelo autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do mesocarpo do coco babaçu

5.1.1 Análise centesimal

Os dados da análise centesimal do mesocarpo do coco babaçu que passou pelo processo descrito no item 4.2 se encontra na Tabela 02. A composição química obtida difere das encontradas na literatura devido ao processamento pelo qual o mesocarpo foi submetido (COSTA et al., 2016; MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016; SILVA, 2011). Silva (2011) fez a caracterização físico-química e toxicológica do pó de mesocarpo do coco babaçu in natura proveniente de diferentes regiões dos estados do Piauí, Maranhão e Ceará. Para efeito de comparação, os dados da análise centesimal obtidos por este autor se encontram na Tabela 03.

Tabela 02 – Composição química do mesocarpo do coco babaçu

Determinação	Valor (%)
Umidade	6,49 ± 0,14
Cinzas	0,28 ± 0,01
Proteínas	0,98 ± 0,07
Lipídeos	0,63 ± 0,03
Carboidratos Totais	88,73 ± 1,02
Amido	79,86 ± 0,98

Tabela 03 – Valores médios da caracterização físico-química do pó de mesocarpo do babaçu (*Orbignya phalerata* Mart).

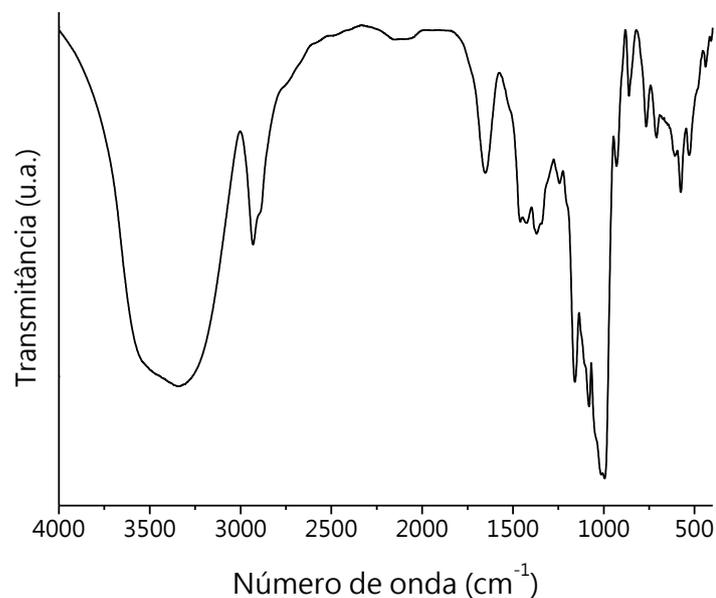
Determinação	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
Umidade (%)	12,02 ± 0,13	11,76 ± 0,05	11,07 ± 0,05	11,71 ± 0,15
Cinzas (%)	0,78 ± 0,03	0,56 ± 0,08	0,62 ± 0,03	0,68 ± 0,04
Proteínas (%)	7,36 ± 0,11	5,97 ± 0,00	8,25 ± 0,05	6,56 ± 0,11
Lipídios (%)	0,80 ± 0,02	0,32 ± 0,02	0,49 ± 0,01	0,34 ± 0,02
Carboidratos Totais (%)	72,20 ± 1,05	70,35 ± 0,60	67,50 ± 0,57	69,45 ± 1,18
Amido	61,41	63,62	66,92	66,05

Fonte: SILVA, 2011

5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho do mesocarpo do coco babaçu processado é mostrado na Figura 20. São observadas bandas de absorções dos grupos funcionais presentes nos constituintes desse biomaterial, principalmente amido e resíduos lignocelulósicos.

Figura 20 – Espectro no infravermelho do mesocarpo do coco babaçu



A banda larga e intensa no intervalo de 3600 a 3100 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação O–H com ligação intermolecular de hidrogênio, presentes principalmente na estrutura do amido. As bandas que vão de 2980 a 2850 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação C–H de carbonos sp^3 (PAVIA et al., 2010). A banda em 1650 cm^{-1} é característica da deformação angular do grupo C–O–H em biopolímeros formados por unidades de glicose (VIEIRA et al., 2010). As bandas que aparecem no intervalo de 1275 a 960 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação C–O e as bandas entre 880 e 400 cm^{-1} correspondem, principalmente, à deformações angulares fora do plano da ligação C–H em anéis aromáticos monossubstituídos, devido a presença de lignina em frações de epicarpo presente no material de partida (VIEIRA et al., 2009).

5.1.3 Análise Térmica do mesocarpo do coco babaçu por termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG/DTG e DSC são muito importantes no estudo da estabilidade e do comportamento térmico dos materiais, assim pode-se determinar o limite de temperatura máxima em que podem ser processados sem que ocorra alteração em sua estrutura. As curvas TG e DTG do mesocarpo do coco babaçu são mostradas na Figura 21 e a Tabela 04 resume os dados obtidos a partir das curvas. A curva DSC é mostrada na Figura 22.

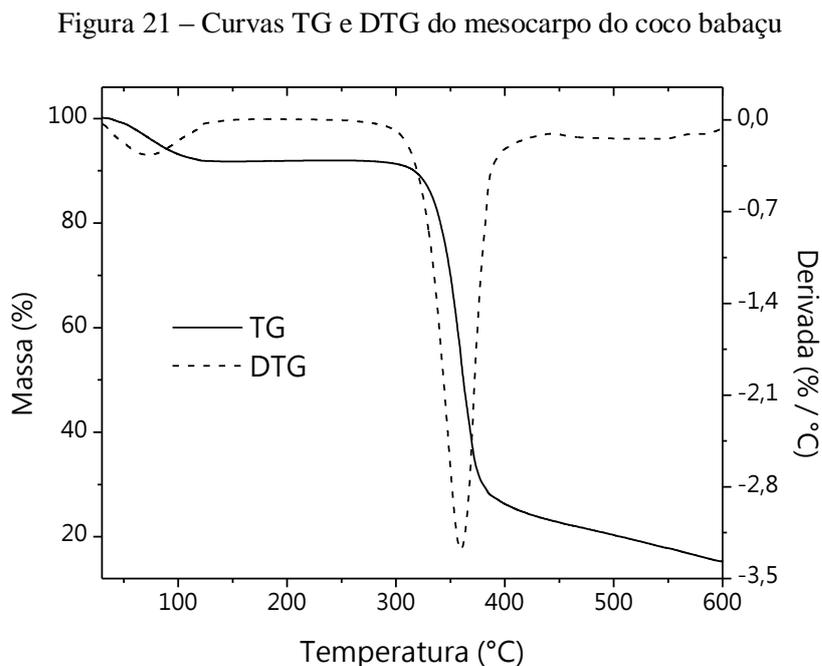
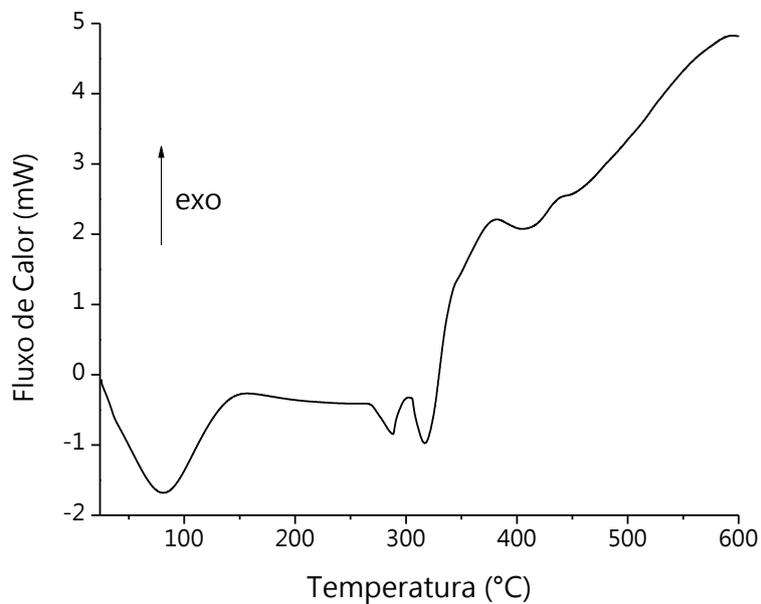


Tabela 04 – Resultados da análise das curvas TG e DTG do mesocarpo do coco babaçu

Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Resíduos (%)
30 – 120	8,12	15,25
290 – 420	67,14	
450 – 600	7,49	

Figura 22 – Curvas DSC do mesocarpo do coco babaçu



Nas curvas TG/DTG dois eventos de perda de massa mais acentuados são observados. O primeiro, que vai de 30 a 120 °C, é atribuído a vaporização da água fisicamente adsorvida, correspondendo a uma perda de massa de 8,12%. Este evento aparece na curva DSC como um pico endotérmico que vai até cerca de 150 °C (VIEIRA et al., 2010; VIEIRA et al., 2011).

O segundo, e maior evento de perda de massa, ocorre de 290 a 420 °C, com máximo em 359,5 °C. Corresponde a degradação do material orgânico que compõe o mesocarpo, principalmente amido, registrando perda de massa de 67,14% (VIEIRA et al., 2010; VIEIRA et al., 2011). A temperatura de início deste evento representa a estabilidade térmica do mesocarpo.

Mesmo após 420 °C, o material ainda continua a perder massa, registrando perda de 7,49% entre 450 e 600 °C, atribuída a decomposição de resíduos carbonáceos oriundos do evento de decomposição térmica principal (PROTÁSIO et al., 2014).

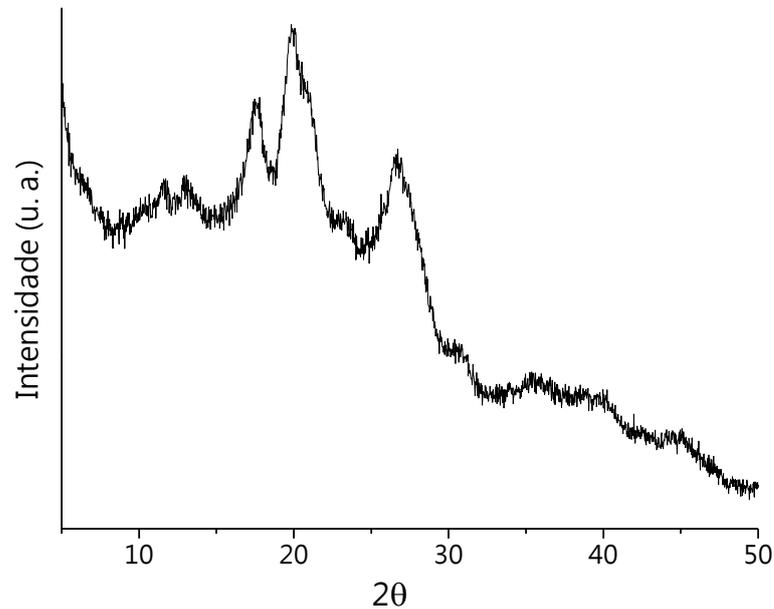
Na curva DSC são observados dois eventos endotérmicos entre 270 e 340 °C, atribuídos a despolimerização da amilose e da amilopectina, respectivamente, que ocorrem com perda de compostos voláteis. Após estes, inicia-se um grande evento exotérmico atribuído à decomposição térmica dos resíduos resultantes da despolimerização da amilose e da amilopectina.

5.1.4 Difração de Raios X (DRX)

O difratograma de raios X do mesocarpo do coco babaçu é mostrado na Figura 23. Como é constituído majoritariamente por amido apresenta perfil de difração típico de materiais amiláceos (MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016). A cristalinidade do amido é atribuída principalmente a formação de hélices duplas entre as cadeias de amilopectina, podendo ser caracterizada por difração de raios X em três padrões principais: tipo A, encontrado principalmente em cereais; tipo B, encontrado principalmente em tubérculos e tipo C, encontrado principalmente em legumes, sendo o tipo C considerado uma estrutura intermediária as anteriores (COPELAND et al., 2009; MAN et al., 2012; SINGH et al., 2003). As estruturas de hélices duplas das formas cristalinas A e B são essencialmente as mesmas, porém o empacotamento de hélices da estrutura cristalina do tipo A é mais compacto que do tipo B. Este tem estrutura mais aberta, permitindo maior hidratação. Isto resulta do fato de as amilopectinas de amidos do tipo A terem cadeias mais curtas que as amilopectinas de amidos do tipo B (CASTAÑO et al., 2014; COPELAND et al., 2009; HOOVER, 2001).

São observados picos em $2\theta = 17,6^\circ$; $19,9^\circ$; $20,9^\circ$ e $26,7^\circ$, típicos de amidos do tipo A. A relação entre as intensidades destes picos também são características de amidos do tipo A. Porém também são observados picos em $2\theta = 11,7^\circ$ e $13,0^\circ$ típicos do tipo B. Assim o amido do mesocarpo do coco babaçu é classificado como sendo do tipo C, com características mais próximas de amidos do tipo A (MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016; QIN et al., 2012).

Figura 23 – Difratoograma de raios X do mesocarpo do coco babaçu



5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

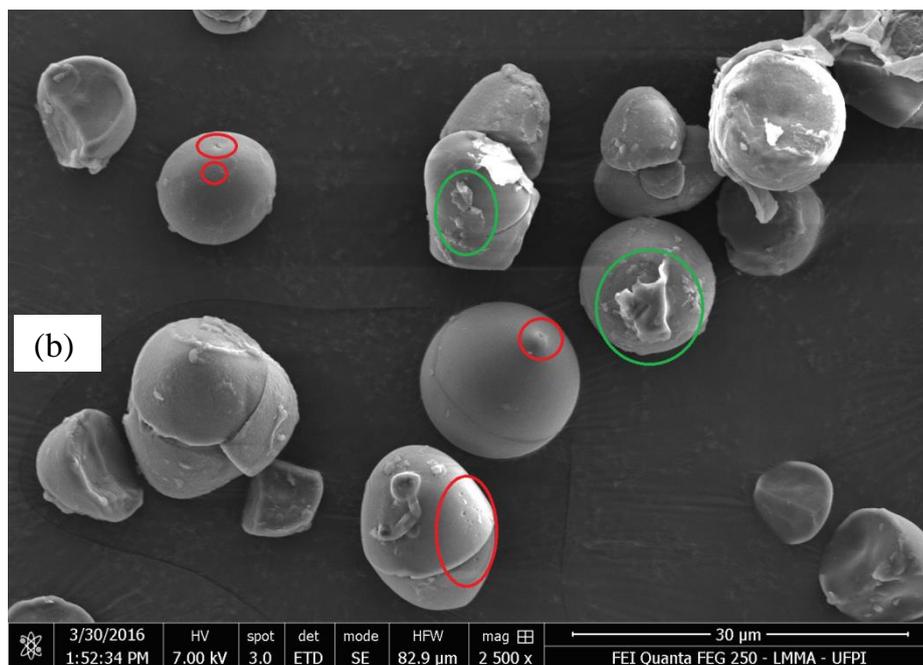
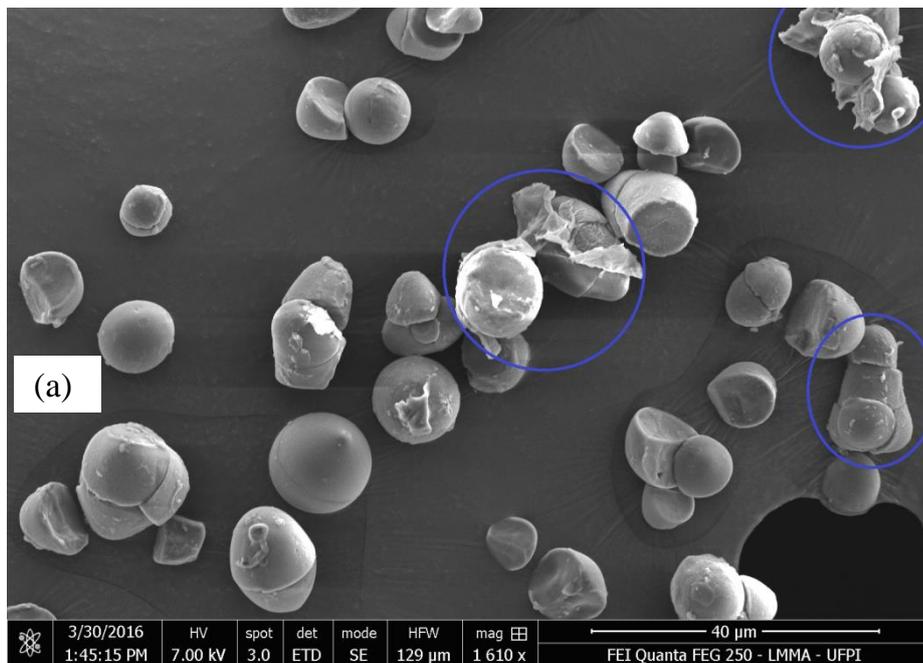
As micrografias do mesocarpo do coco babaçu obtidas por MEV são mostradas na Figura 24. É possível observar os grânulos de amido que compõem esse biomaterial. A morfologia de grânulos de amido está relacionada com sua origem botânica e com a forma como foram isolados e/ou processados (DENARDIN; SILVA, 2009; VALCÁRCEL-YAMANI; RONDÁN-SANABRIA; FINARDI-FILHO, 2013).

De modo geral, os grânulos de amido do mesocarpo do coco babaçu apresentam forma oval, porém a maioria parece ter rompido durante o processamento, apresentando forma semiesférica. O rompimento de grânulos de amido também foi observado por Jiménez-Hernández e colaboradores (2007), que isolaram e caracterizam amido de uma espécie de chuchu.

A superfície dos grânulos é predominantemente lisa, com algumas poucas fissuras visíveis (marcadas de cor vermelha). Também são observados resíduos na superfície de alguns grânulos (marcados de cor verde), provavelmente compostos por proteínas, lipídeos e fibras. De modo geral, os grânulos estão dispersos, apresentando apenas alguns pequenos grupos de 2 a 5 grânulos que estão mais próximos uns dos outros (marcados de cor azul). Maniglia e Tapia-Blácido (2016) isolaram e caracterizaram o amido do mesocarpo de babaçu e relataram que no mesocarpo nativo os grânulos de amido estão presos em aglomerados que formam

com proteínas, lipídeos e fibras. O processamento removeu partes destes componentes e liberou os grânulos de amido.

Figura 24 - Micrografias obtidas por MEV do mesocarpo do coco babaçu com aumentos de 1610x (a) e 2500x (b)



5.2 Caracterização das fibras do epicarpo do coco babaçu

5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 25 mostra os espectros de FTIR das fibras do epicarpo do coco babaçu que passaram pelos estágios de tratamento. A espectroscopia de infravermelho foi útil na avaliação dos efeitos dos tratamentos aplicados. As principais bandas observadas correspondem a absorções de grupos funcionais presentes nas estruturas da celulose, hemicelulose e lignina, que compõem a fibra.

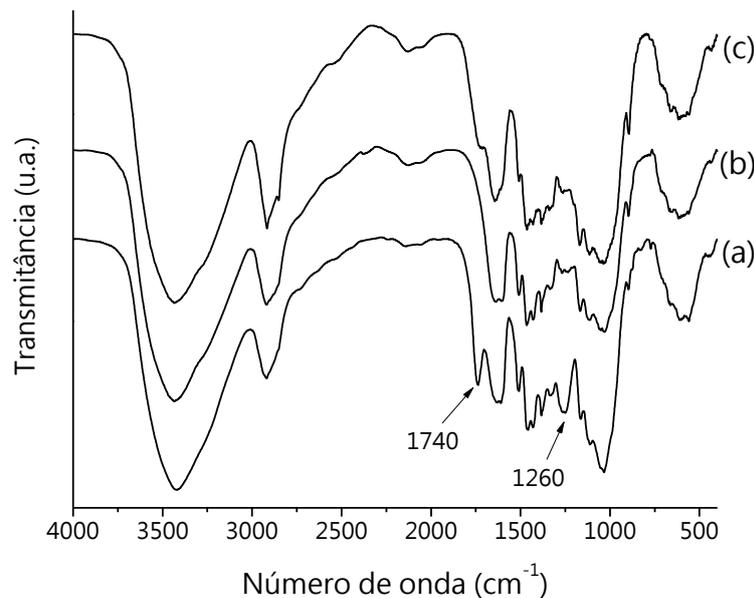
A banda larga e intensa de 3600 a 3100 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação do grupo O–H com ligação intermolecular de hidrogênio, muito presentes nas estruturas da celulose, hemicelulose e, em menor quantidade, da lignina. Entre 2990 e 2800 cm^{-1} são observadas bandas correspondentes ao estiramento da ligação C–H de carbonos sp^3 . A banda em 1650 cm^{-1} é característica da deformação angular do grupo C–O–H em biopolímeros formados por unidades de glicose (VIEIRA et al., 2011a). Entre 1560 e 1300 cm^{-1} aparecem bandas que são atribuídas ao estiramento C=C em anéis aromáticos, abundantes na estrutura da lignina, e à deformações angulares dos grupos CH_2 e CH_3 . Bandas referentes ao estiramento da ligação C–O são observadas entre 1275 e 960 cm^{-1} . E as bandas que entre 880 e 400 cm^{-1} correspondem, principalmente, à deformações angulares fora do plano da ligação C–H em anéis aromáticos (VIEIRA et al., 2011b).

A principal diferença entre os espectros da fibra que passou apenas pelo processo de lavagem e das fibras que passaram pelos tratamentos químicos são as bandas que aparecem em 1740 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} . Estas bandas estão presentes no espectro das fibras lavadas e são atribuídas aos estiramentos das ligações C=O e C–O, respectivamente, de ácidos hexenurônicos, que se encontram esterificados na estrutura da hemicelulose (KIM; NETRAVALI, 2010; MORALES-CEPEDA et al., 2015; ZIMMERMANN et al., 2014). Estas bandas não estão presentes no espectro das fibras que passaram pelo processo de alcalinização. Isto ocorre porque parte da hemicelulose é dissolvida na solução alcalina, sendo assim removida da superfície das fibras (HOSSAIN et al., 2011; PIRES et al., 2012).

A banda em 1740 cm^{-1} reaparece no espectro das fibras branqueadas, porém com intensidade bastante reduzida em comparação com as fibras lavadas. A solução de branqueamento promove a oxidação, e conseqüente solubilização, da lignina remanescente do tratamento alcalino, o que expõe a estrutura interna da fibra (como o discutido no item 5.2.5). O reaparecimento da banda em 1740 cm^{-1} se deve a frações de hemicelulose presentes na parte interna da fibra, que foi exposta pelo branqueamento. É importante destacar que a

solução de branqueamento (formada por clorito de sódio e um tampão de acetato) não remove a hemicelulose e a celulose da estrutura da fibra. Este inclusive é o princípio do método de determinação do teor de holocelulose (soma dos conteúdos de celulose e hemicelulose) em materiais lignocelulósicos (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010).

Figura 25 – Espectros no infravermelho das fibras do epicarpo do coco babaçu lavadas (a), alcalinizadas (b) e branqueadas (c)



5.2.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas TG e DTG das fibras do epicarpo do coco babaçu lavadas, alcalinizadas e branqueadas são mostradas nas Figuras 26a e 26b e a Tabela 05 mostra os dados correspondentes. Além de uma avaliação da estabilidade térmica, a termogravimetria permite uma avaliação da efetividade dos tratamentos aplicados às fibras.

As fibras que passaram apenas pelo processo de lavagem apresentam três estágios de perda de massa mais acentuados, como é evidenciado na curva DTG. O primeiro na faixa de temperatura de 30 até 120 °C é devido à vaporização da água fisicamente adsorvida na fibra e corresponde a uma perda de massa de 3,2%. Por conta da natureza higroscópica das fibras, a quantidade de água é muito dependente da umidade ambiente e da forma como as fibras foram tratadas (HOI e MARTINCIGH, 2013; MIRANDA et al., 2015; VIEIRA et al., 2011a).

Como pode ser visto na curva DTG os demais eventos de perda de massa se sobrepõem em um pequeno intervalo de temperatura e correspondem à degradação da hemicelulose e celulose, respectivamente. A degradação da hemicelulose se inicia em 224 °C

com máximo em 300 °C, enquanto que a degradação da celulose vai até 390 °C com máximo em 358 °C. A degradação da celulose ocorre em temperaturas mais elevadas que a da hemicelulose pelo fato de a maior parte da estrutura da celulose ser cristalina, apresentando fortes interações intermoleculares por meio de ligações de hidrogênio. Essas ligações exigem grandes quantidades de energia (maiores temperaturas) para serem quebradas (BARRETO et al 2011; KABIR et al., 2013). Os eventos de degradação da hemicelulose e celulose juntos representam uma perda de massa de 62,17%.

Não é possível identificar nas curvas termogravimétricas nenhum evento de perda de massa mais acentuado referente à degradação da lignina. Por conta da grande variedade de ligações químicas presentes em sua estrutura, a lignina é de difícil decomposição térmica, ocorrendo muito lentamente desde a temperatura ambiente até 600 °C, sem um máximo bem definido (BARRETO et al 2011; HOI e MARTINCIGH, 2013; MIRANDA et al., 2015).

As fibras que passaram pelos tratamentos de alcalinização e branqueamento apresentam apenas dois estágios de perda de massa mais acentuados. O primeiro, assim como para as fibras lavadas, ocorreu entre 30 e 120 °C e é referente à perda de água fisicamente adsorvida (VIEIRA et al., 2011a). O segundo acontece entre 237 e 373 °C para as fibras alcalinizadas e entre 250 e 430 °C para as fibras branqueadas. E corresponde a degradação da celulose (KABIR et al., 2013)

O evento de perda de massa relacionado à degradação da hemicelulose está ausente nas curvas termogravimétricas das fibras que passaram pelos tratamentos químicos, isso porque, como já discutido nos resultados de FTIR, grande parte da hemicelulose é removida pelo tratamento alcalino (BARRETO et al., 2011).

Mesmo após os eventos principais de decomposição térmica os materiais continuam a perder massa em função da decomposição de resíduos carbonáceos oriundos da decomposição da celulose e, principalmente, da decomposição de frações mais estáveis da lignina. A Tabela 2 mostra as porcentagens de perda de massa entre 450 e 600 °C para os materiais analisados. Percebe-se que o percentual de perda de massa nesse intervalo de temperatura diminui com os sucessivos tratamentos, indicando que frações da lignina são removidas pelos tratamentos alcalino e de branqueamento (SHELTAMI et al 2012; SILVÉRIO et al., 2013).

A estabilidade térmica das fibras aumenta com os sucessivos tratamentos químicos aplicados, como pode ser verificado pelo deslocamento do evento de degradação térmica principal para maiores temperaturas à medida que se avança nos tratamentos químicos. Isso ocorre porque os tratamentos promovem a remoção de componentes termicamente menos

estáveis, como é o caso da remoção de frações da hemicelulose e da lignina (SHELTAMI et al 2012; SILVÉRIO et al., 2013; ZIMMERMANN, 2014).

Figura 26 – Curvas TG (a) e DTG (b) das fibras do epicarpo do coco babaçu lavadas, alcalinizadas e branqueadas

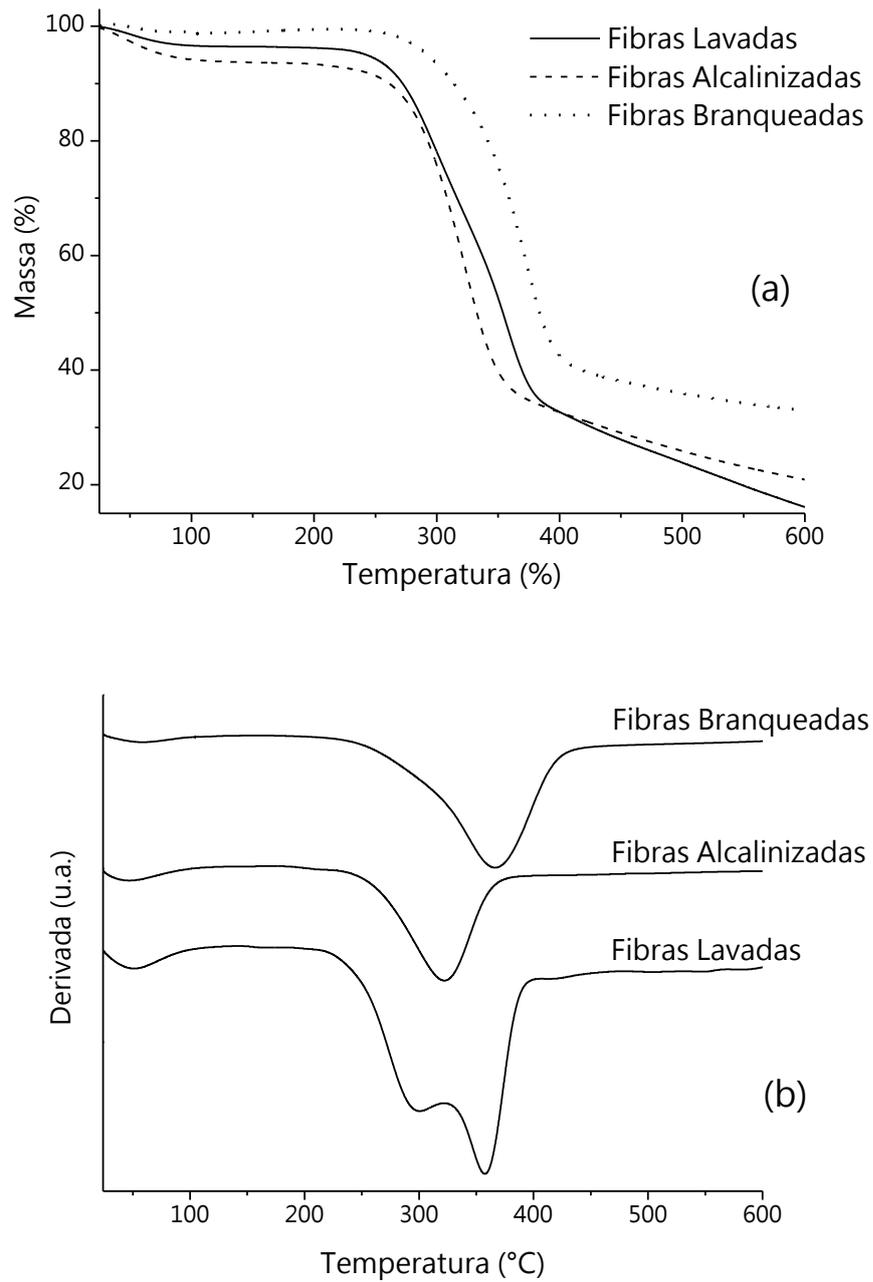


Tabela 05 – Resultados da análise das curvas TG e DTG das fibras do epicarpo do coco babaçu

Fibras	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Resíduos (%)
Lavadas	30 – 120	3,32	16,1
	224 – 322	28,53	
	322 – 390	33,64	
	450 – 600	11,76	
Alcalinizadas	30 – 120	5,80	20,9
	237 – 373	57,21	
	450 – 600	8,24	
Branqueadas	30 – 120	1,75	32,9
	250 – 430	60,25	
	450 – 600	5,13	

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC das fibras do epicarpo do coco babaçu lavadas, alcalinizadas e branqueadas são mostradas na Figura 27.

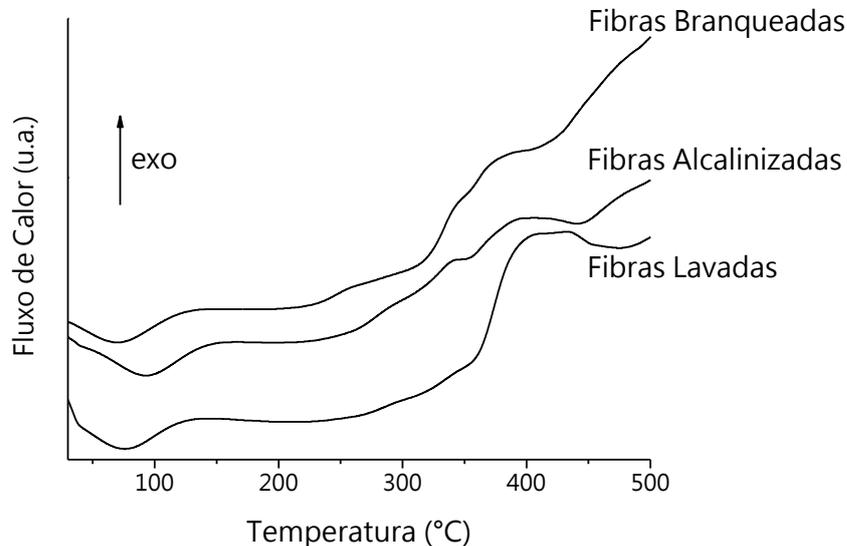
Kabir e seus colaboradores (2013) analisaram individualmente por DSC os três principais constituintes dos materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) extraídos de fibras de cânhamo. Eles verificaram que a decomposição térmica da lignina é exotérmica, tendo início em 250 °C e se estendendo por toda a faixa de temperatura analisada. A decomposição térmica da hemicelulose também é um evento exotérmico ocorrendo de 200 até 320 °C. Já a decomposição da celulose é um evento endotérmico e ocorre de 315 a 360 °C. Esses dados são úteis na avaliação das curvas de DSC das fibras do epicarpo do coco babaçu que passaram pelos diversos estágios de tratamento.

As curvas DSC de todas as fibras apresentam um evento endotérmico de 30 °C até 150 °C, que corresponde à perda de água adsorvida. Esse evento é mais acentuado nas fibras que passaram apenas pelo processo de lavagem, isso ocorre porque o tratamento alcalino promove a remoção da hemicelulose que, por possuir um grande número de hidroxilas e não formar

ligações de hidrogênio, é a responsável pela maior parte da água adsorvida na fibra (KABIR et al., 2013; BARRETO et al., 2011; ROY et al., 2012).

A partir de 220 °C inicia-se um grande evento exotérmico, atribuído tanto a decomposição da hemicelulose como a decomposição de partes da estrutura da lignina (GONÇALVES et al., 2015; ROY et al., 2012). Por volta de 350 °C é observado um pequeno pico endotérmico, atribuído à despolimerização da celulose, que ocorre com a perda de compostos voláteis. Este pico encontra-se sobreposto pelos eventos de decomposição da lignina e hemicelulose, assim é mais visível nas curvas das fibras que passaram pelos tratamentos químicos, que removem os componentes não celulósicos das fibras (GONÇALVES et al., 2015). O processo de despolimerização da celulose é acompanhado pela formação de resíduos carbonáceos através de eventos exotérmicos, gerando um pico largo de 360 a 460 °C. Os eventos exotérmicos que são observados a partir desta temperatura são atribuídos à degradação desses resíduos (KABIR et al., 2013).

Figura 27 – Curvas DSC das fibras do epicarpo do coco babaçu lavadas, alcalinizadas e branqueadas

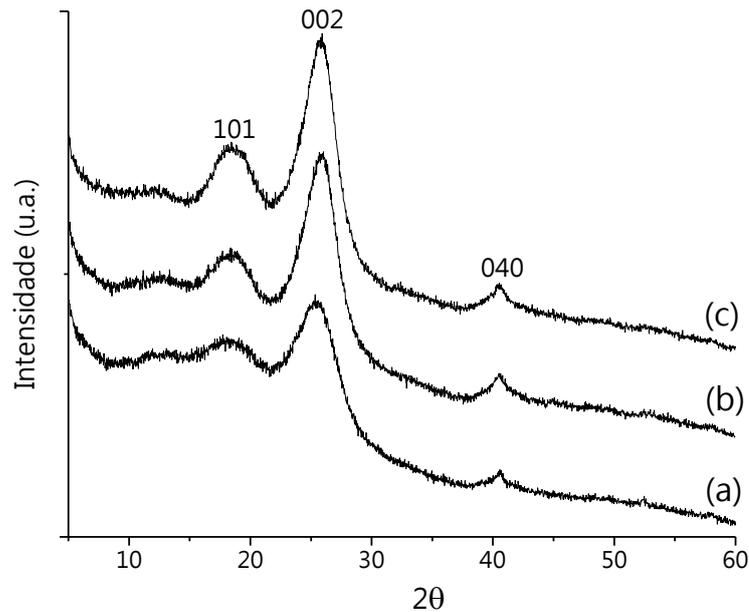


5.2.4 Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X permite avaliar as alterações ocorridas nos materiais quanto à cristalinidade. Os difratogramas das fibras do epicarpo do coco babaçu que passaram pelos diversos estágios de tratamento são mostrados na Figura 28. Apresentam padrões de difração semelhantes aos observados em outros trabalhos tanto para fibras do epicarpo do coco babaçu (VIEIRA et al., 2011), como para fibras de outras origens botânicas. Apresentam

principalmente o perfil de difração da celulose do tipo I, que é o tipo de celulose geralmente encontrado em materiais lignocelulósicos (GUIMARÃES et al., 2009; SHELTAMI et al 2012; SILVÉRIO et al., 2013).

Figura 28 – Difrátogramas de raios X das fibras do epicarpo do coco babaçu lavadas (a), alcalinizadas (b) e branqueadas (c)



O pico de maior intensidade é observado em $2\theta = 25,6^\circ$ e corresponde a planos cristalinos (002) característicos das regiões mais ordenadas da celulose, bem como a alguma difração amorfa (GONÇALVES et al., 2015; MAYANDI et al., 2015; MARTIN et al., 2009). Este pico tornou-se mais acentuado com a aplicação dos tratamentos químicos, o que indica um aumento na proporção dos domínios cristalinos presentes nas fibras (SHELTAMI et al., 2012). Outros dois picos de menor intensidade são observados em $2\theta = 18,4^\circ$ e $2\theta = 40,5^\circ$ relacionados aos planos 101 e 040, respectivamente, característicos de materiais celulósicos e correspondentes a regiões menos cristalinas (GONÇALVES et al., 2015; MARTIN et al., 2009; SILVÉRIO et al., 2013).

O índice de cristalinidade é uma estimativa da quantidade de celulose cristalina presente nas fibras. Pode ser calculado a partir dos difratogramas de raios X pelo método proposto por Segal e seus colaboradores (1959), que é amplamente utilizado no estudo de fibras naturais (GUIMARÃES et al., 2009; HOI; MARTINCIGH, 2013; MARTIN et al.,

2009; SHELAMI et al., 2012; SILVÉRIO et al., 2013). A equação 07 foi utilizada no cálculo do índice de cristalinidade:

$$IC\% = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (07)$$

onde IC% é o índice de cristalinidade expresso em porcentagem, I_{002} é a altura do pico 002 e I_{am} é a altura mínima localizada entre os picos 101 e 002. Este método parte da hipótese de que a intensidade de difração do material amorfo na região entre os picos 101 e 002 e na região do pico 002 seja igual, e que a celulose cristalina não difrate na região entre os picos 101 e 002 (SEGAL et al., 1959).

Os valores de IC% encontrados para as fibras que passaram pelos diversos estágios de tratamento estão na Tabela 06. Como pode ser verificado, o índice de cristalinidade aumenta progressivamente com os tratamentos químicos. Isto é consequência da remoção progressiva de componentes amorfos (hemicelulose e lignina) promovida pelos tratamentos, o que permite maior ordenação das cadeias de celulose e consequente aumento da cristalinidade (GONÇALVES et al., 2015; ROY et al., 2012; SHELAMI et al., 2012; SILVÉRIO et al., 2013). É conhecido que um aumento da cristalinidade de materiais lignocelulósicos é geralmente acompanhado de aumento nas suas propriedades mecânicas, o que é muito interessante quando a aplicação pretendida é no reforço de compósitos (MIRANDA et al., 2015; ROY et al., 2012).

Tabela 06 – Índice de cristalinidade das fibras do epicarpo do coco babaçu

Amostra	$2\theta_{(002)}$	$2\theta_{(am)}$	IC%
Fibras Lavadas	25,4	21,7	23,60
Fibras Alcalinizadas	25,8	21,7	41,81
Fibras Branqueadas	25,7	21,7	43,34

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos das fibras do epicarpo do coco babaçu que passaram pelos diversos estágios de tratamento são mostrados nas Figuras 29, 30 e 31. Nas fibras que passaram apenas pelo processo de lavagem é possível observar uma camada superficial rugosa formada por lignina, hemicelulose e ceras de baixo peso molecular (BARRETO et al., 2011; KABIR et al., 2013; ZIMMERMANN et al., 2014). Estes compostos são parte de uma matriz que matam as fibrilas de celulose coesas na estrutura da fibra. Porém, por ter caráter predominantemente hidrofóbico é incompatível com matrizes de amido termoplástico (KABIR et al., 2013; TEODORO et al., 2011).

Nas fibras que passaram pelo tratamento alcalino a camada superficial vista nas fibras lavadas é removida, apresentando superfície mais lisa e evidenciando sua estrutura interfibrilar. Isso ocorre, como já discutido antes, porque o tratamento alcalino remove parte da hemicelulose, da lignina e também as ceras que cobrem a superfície das fibras (BARRETO et al., 2011; CAMPOS et al., 2011; GONÇALVES et al., 2015; KABIR et al., 2013; TEODORO et al., 2011).

Nas fibras que passaram pelo processo de branqueamento são observadas modificações superficiais mais significativas devido à eliminação da lignina residual. A solução de branqueamento promove a oxidação da lignina, permitindo sua dissolução. Assim a estrutura interna da fibra é exposta, exibindo um feixe de microfibrilas contínuos orientados na direção da fibra (KABIR et al., 2013; KARGARZADEH et al., 2012; TEODORO et al., 2011). São revelados também pequenos orifícios na superfície. Esses orifícios, chamados de estômatos, são estruturas celulares utilizadas na respiração celular. Carvalho (2012) tratou fibras do epicarpo do coco babaçu com uma solução 1,0 mol/L de HNO₃, que promoveu o aparecimento de protruções na superfície da fibra. Foi verificado pela técnica de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) que estas protruções eram compostas principalmente por silício (CARVALHO et al., 2012). Porras e seus colaboradores (2015) caracterizaram fibras de uma palmeira do gênero *Manicaria* e também verificaram a presença de protruções semelhantes, que seriam formadas por orifícios preenchidos com corpos de silício. Com a aplicação dos tratamentos o silício é removido, deixando os orifícios abertos. Isto pode facilitar a penetração e a adesão da matriz nas fibras, gerando compósitos com propriedades melhoradas.

Figura 29 – Micrografias obtidas por MEV das fibras lavadas com aumentos de 476x (a) e 1000x (b)

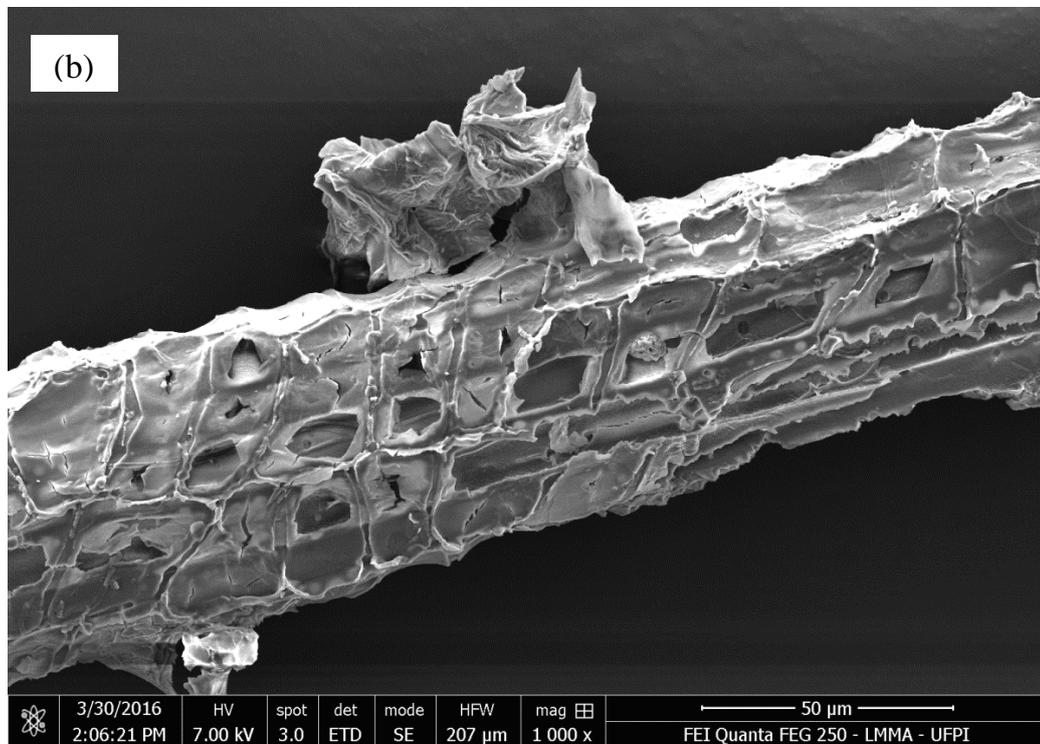
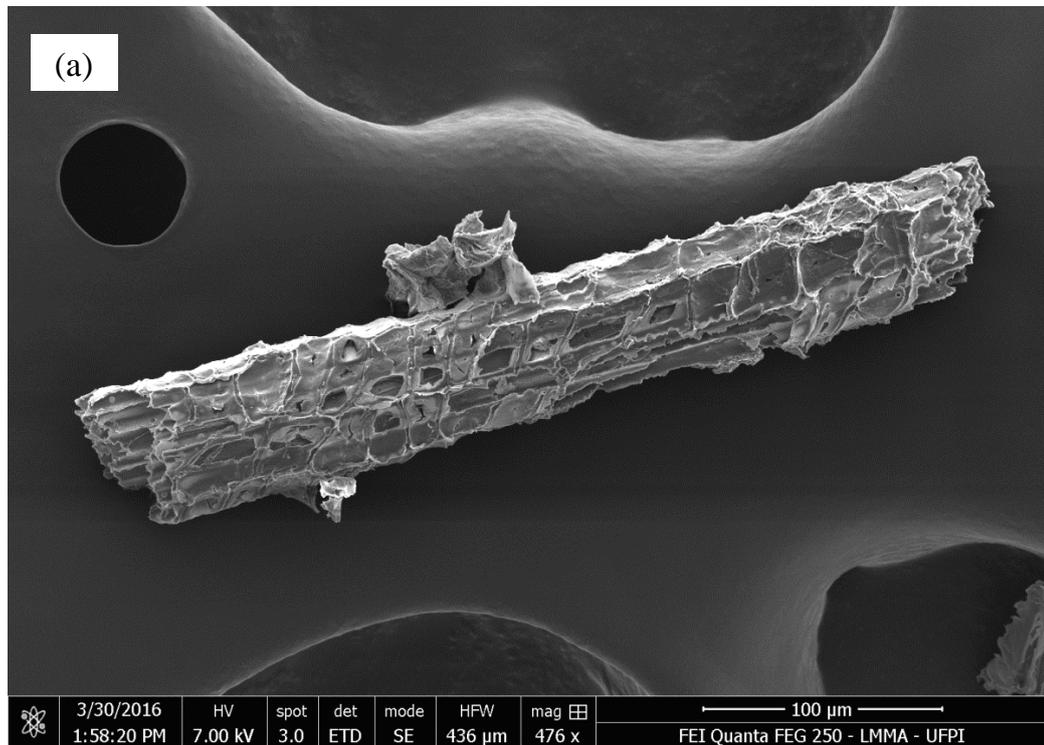


Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV das fibras alcalinizadas com aumentos de 500x (a) e 1000x (b)

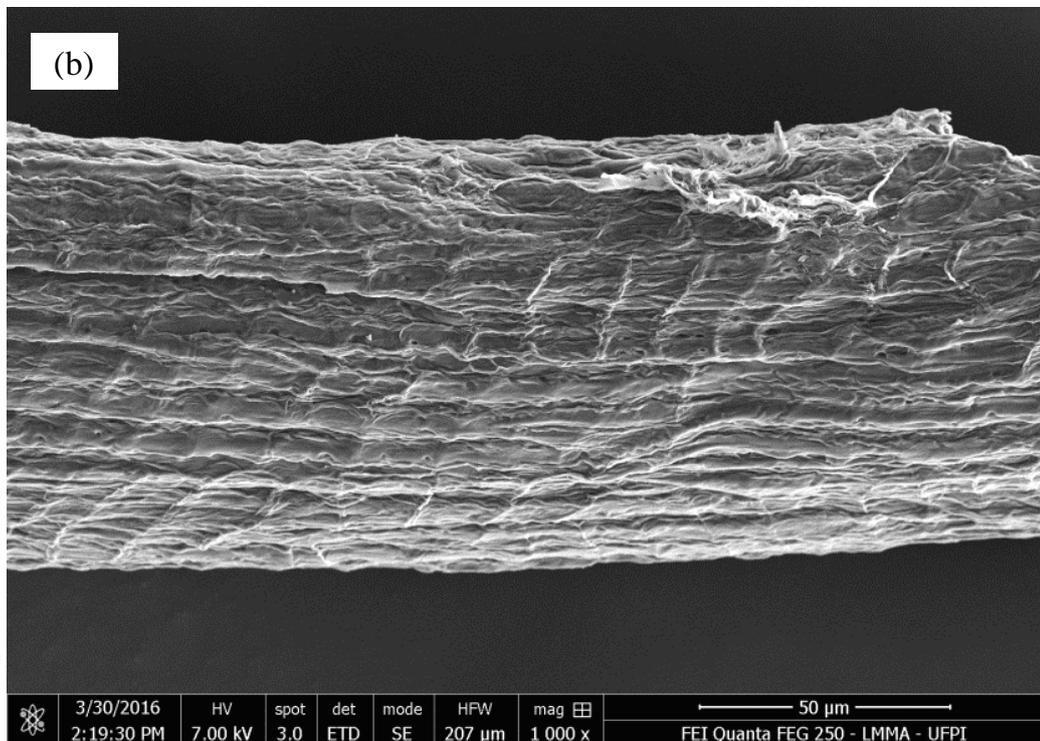
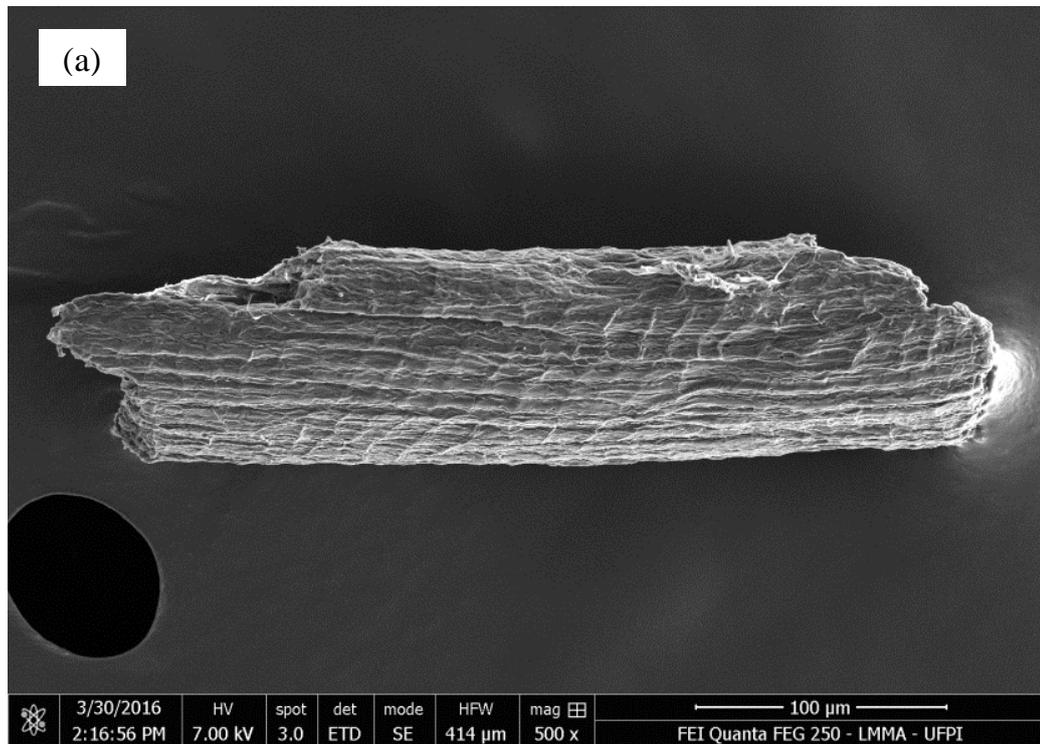
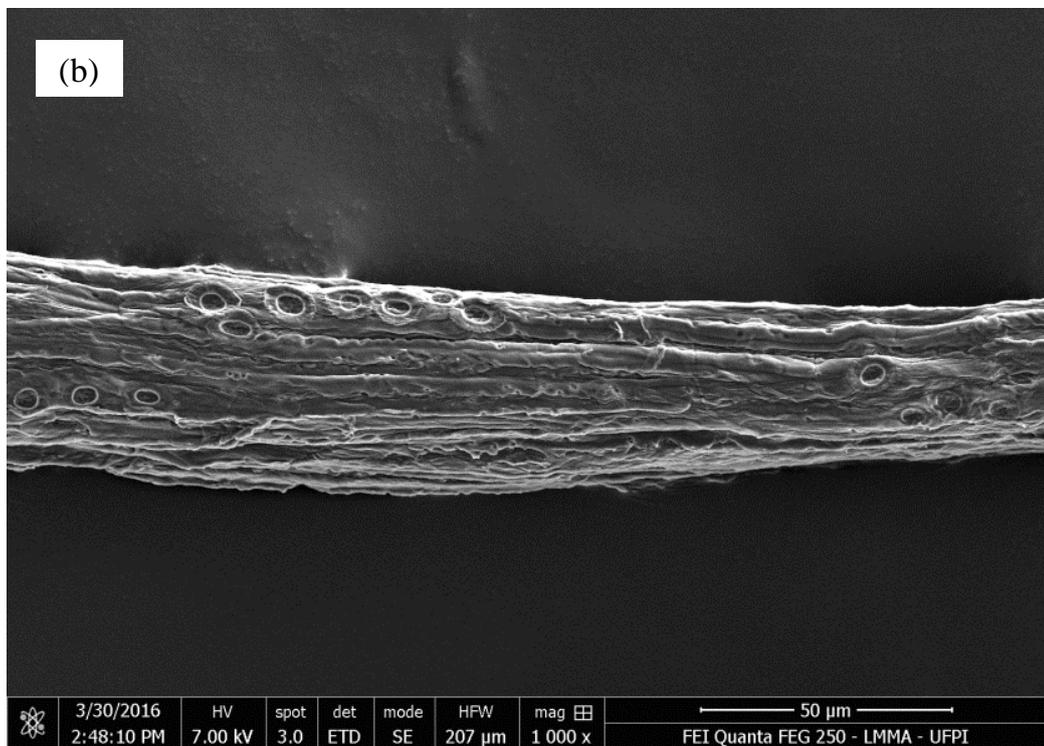
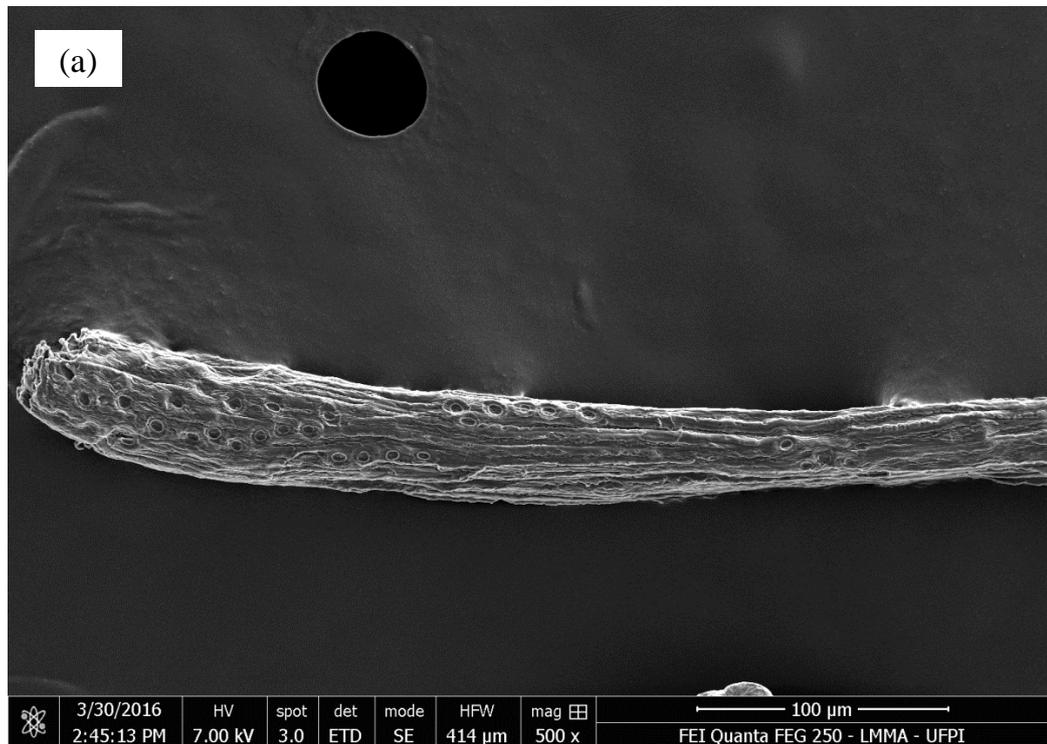


Figura 31 – Micrografias obtidas por MEV das fibras branqueadas com aumentos de 500x (a) e 1000x (b)

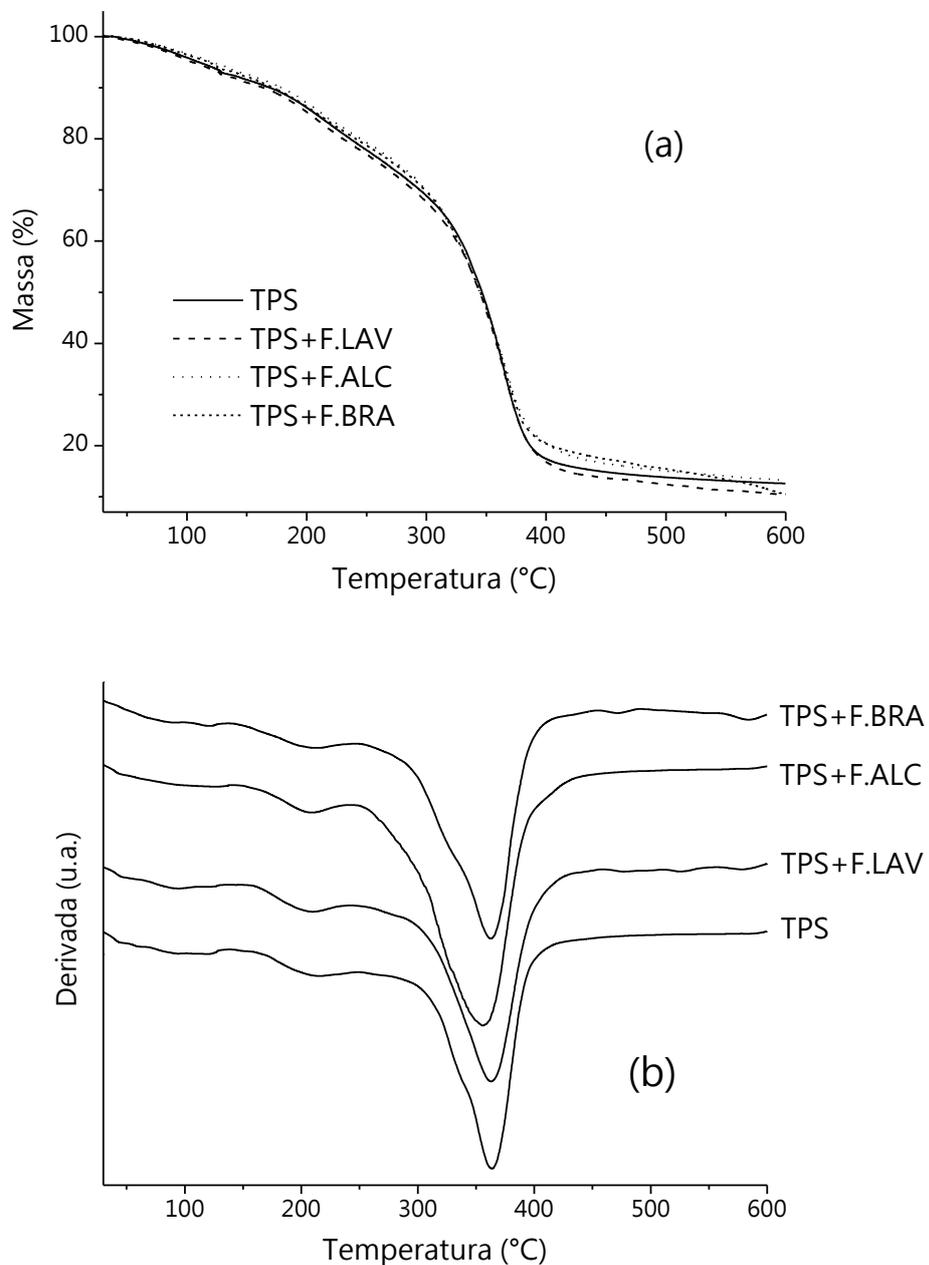


5.3 Caracterização do amido termoplástico e dos compósitos

5.3.1 Análise Térmica do amido termoplástico e dos compósitos por Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG e DTG da matriz TPS e dos compósitos TPS+F.LAV, TPS+F.ALC, TPS+F.BRA são mostradas na Figura 32 e a Tabela 07 resume os dados obtidos a partir das curvas. A curva DSC é mostrada na Figura 33.

Figura 32 – Curvas TG (a) e DTG (b) do amido termoplástico e dos compósitos



As curvas TG da matriz TPS são muito semelhantes às de seus compósitos, estando praticamente sobrepostas. Os materiais perdem massa de maneira relativamente progressiva. Porém a curva DTG permite identificar três eventos de perda de massa mais acentuados. O primeiro vai de 30 °C até cerca de 130 °C e corresponde a perda de água fisicamente adsorvida (CAMPOS et al., 2011; PRACHAYAWARAKORN et al., 2013). Este evento aparece na curva DSC como um pico endotérmico que vai até cerca 180 °C.

O segundo evento de perda de massa vai de 140 à 250 °C e corresponde, principalmente, a volatilização de moléculas de glicerol (CAMPOS et al., 2011; PRACHAYAWARAKORN et al., 2013). Este evento aparece na curva DSC como um pico endotérmico. O terceiro, e maior, evento de perda de massa vai de 250 à 430 °C e corresponde a degradação da matriz de amido e das fibras, bem como a ebulição do restante de glicerol (P.E. = 290 °C), que por acontecerem em intervalos de temperaturas próximos aparecem como um único evento de perda de massa (CAMPOS et al., 2011; IBRAHIM et al., 2014; PRACHAYAWARAKORN et al., 2013; RAMIREZ et al., 2014). Este evento aparece na curva DSC como um intenso pico exotérmico. Embora este seja o evento de perda de massa mais acentuado, o evento que ocorre entre 140 e 250 °C é que deve ser levado em consideração na determinação da estabilidade térmica dos materiais, já que o glicerol é componente fundamental tanto da matriz como dos compósitos. Assim, verifica-se que não há diferenças significativas entre a estabilidade térmica desses materiais, já que a volatilização do glicerol ocorre em temperaturas muito próximas em todos eles.

Figura 33 – Curvas DSC do amido termoplástico e dos compósitos

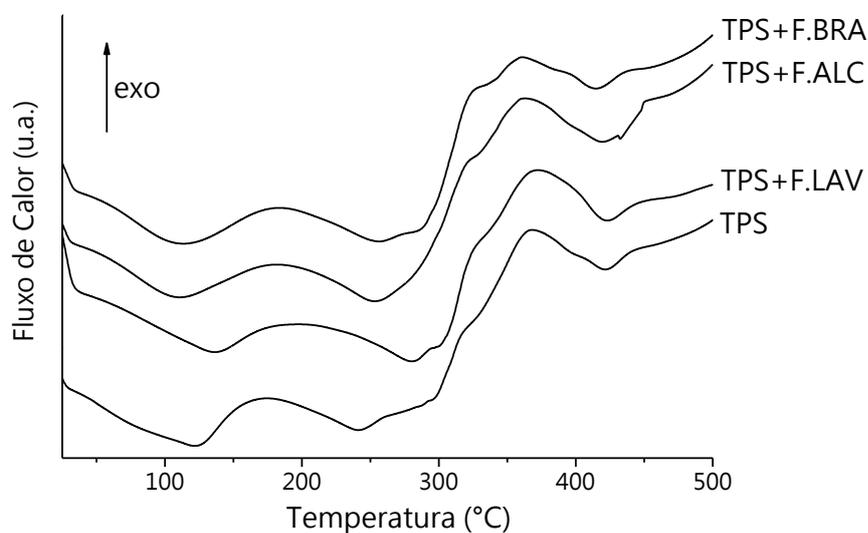


Tabela 07 – Resultados da análise das curvas TG e DTG do amido termoplástico e dos compósitos

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Resíduos (%)
TPS	30 – 130	7,11	12,60
	140 – 250	14,54	
	250 – 430	62,26	
	430 – 600	2,91	
TPS+F.LAV	30 – 130	7,42	10,49
	140 – 250	14,92	
	250 – 430	62,60	
	430 – 600	3,82	
TPS+F.ALC	30 – 130	5,77	13,26
	140 – 250	13,91	
	250 – 430	61,91	
	430 – 600	4,10	
TPS+F.BRA	30 – 130	6,47	10,52
	140 – 250	14,25	
	250 – 430	60,44	
	430 – 600	7,59	

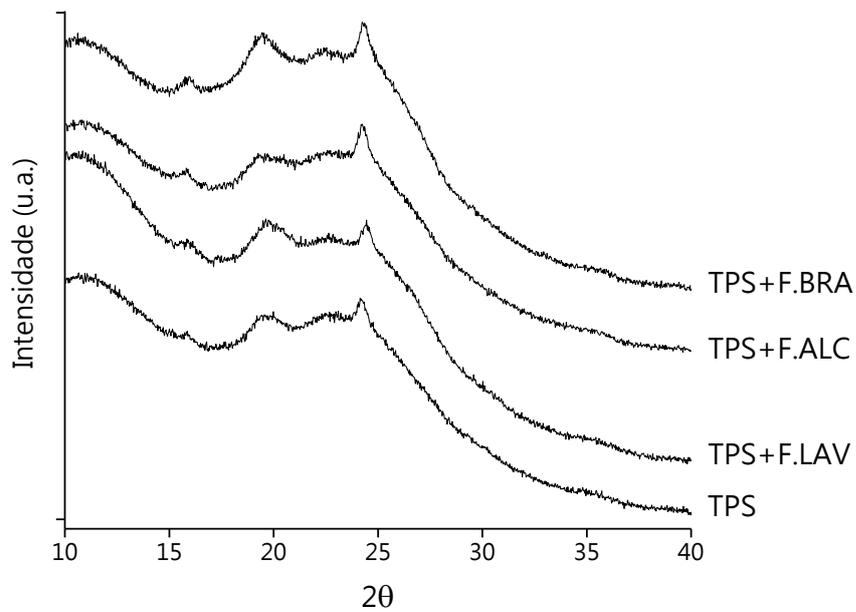
5.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios X da matriz de TPS e dos compósitos TPS+F.LAV, TPS+F.ALC e TPS+F.BRA. Neste caso, o DRX permite identificar as mudanças de cristalinidade decorrentes da desestruturação dos grânulos de amido do mesocarpo do coco babaçu.

Os difratogramas da matriz e dos compósitos não apresentam o perfil cristalográfico característico de amidos do tipo-C, como o observado para o mesocarpo do coco babaçu (item 5.1.4). Mas, verifica-se o surgimento de um novo padrão de difração, resultado da desestruturação dos grânulos de amido do mesocarpo durante o processo de obtenção do amido termoplástico (AMARAL et al., 2016; LAI et al., 2016).

O pico observado em $2\theta = 15,8^\circ$ é típico de amidos termoplásticos com padrão cristalino do tipo-V. O pico que aparece em $2\theta = 19,5^\circ$ é devido a cristalinidade residual do tipo-C, observado no mesocarpo do coco babaçu, e o pico em $2\theta = 24,3^\circ$ é característico de amidos termoplásticos com padrão cristalino do tipo-V (AMARAL et al., 2016; GUARÁS; ALVAREZ; LUDUEÑA, 2015; LAI et al., 2016). Como o exposto no item 2.2, a cristalinidade do tipo-V, observada em amidos termoplásticos, é decorrente da recristalização da amilose após a desestruturação dos grânulos de amido, formando complexos com agentes como lipídeos e polióis. Já a cristalinidade residual provém da desestruturação incompleta dos grânulos de amido nativo (AMARAL et al., 2016; GUARÁS; ALVAREZ; LUDUEÑA, 2015; LAI et al., 2016; MENDES et al., 2016).

Figura 34 – Difratomogramas de raios X do amido termoplástico e dos compósitos



5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV da matriz de TPS e dos compósitos TPS+F.LAV, TPS+F.ALC e TPS+F.BRA são mostradas nas Figuras 35, 36, 37 e 38. Os efeitos da utilização de fibras tratadas quimicamente podem ser identificados pelas diferenças na morfologia dos respectivos compósitos. O TPS apresenta uma superfície relativamente lisa e uniforme. Nenhum grânulo de amido remanescente do processamento é observado, indicando que o método aplicado na síntese dos materiais foi adequado na desestruturação dos grânulos (KAEWTATIP, K.; THONGMEE, 2014).

No compósito TPS+F.LAV é possível verificar que não houve boa interação interfacial entre os componentes. O que é evidenciado pela presença de vazios na interface entre a fibra e a matriz termoplástica. Esta incompatibilidade entre os componentes resulta em materiais com propriedades inferiores, pois os esforços aplicados sobre a matriz não são transferidos de maneira adequada para o reforço (ZAINUDDIN et al., 2013). Já nos compósitos TPS+F.ALC e TPS+F.BRA, a aplicação dos tratamentos sobre as fibras proporcionaram uma melhor dispersão da matriz sobre a superfície fibrosa. O que é comprovado pela ausência de vazios na interface entre os componentes. A razão disso é que os tratamentos promoveram a remoção da camada superficial das fibras, composta de hemicelulose e lignina, deixando a celulose mais exposta. Como tanto a celulose como o amido são formados por unidades de glicose, existe forte interação entre ambos, especialmente por ligações de hidrogênio (KAEWTATIP, K.; THONGMEE, 2014; ZAINUDDIN et al., 2013).

Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV do TPS com aumentos de 150x (a) e 500x (b)

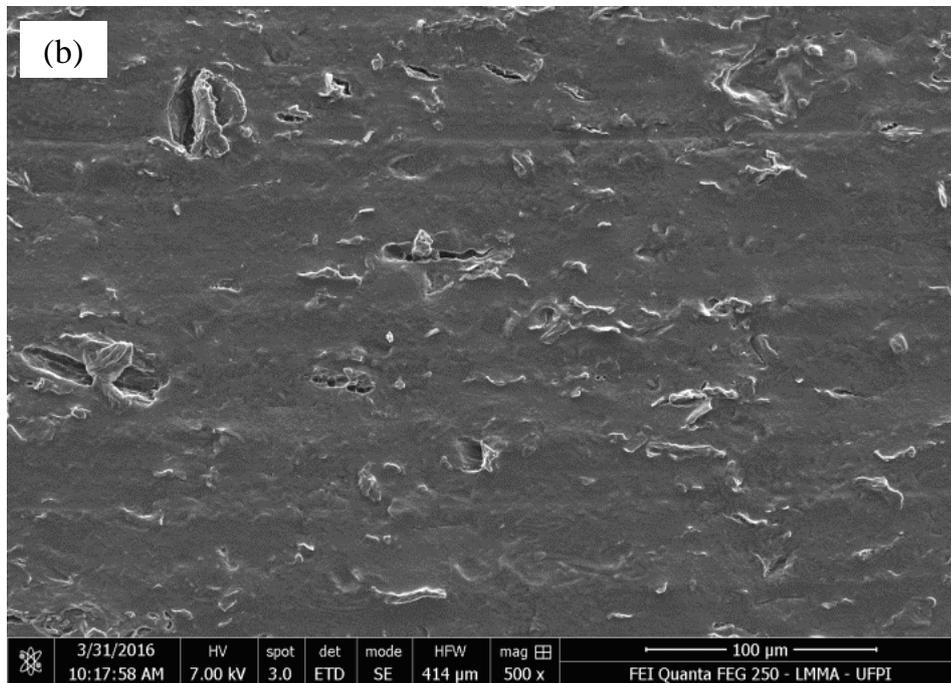
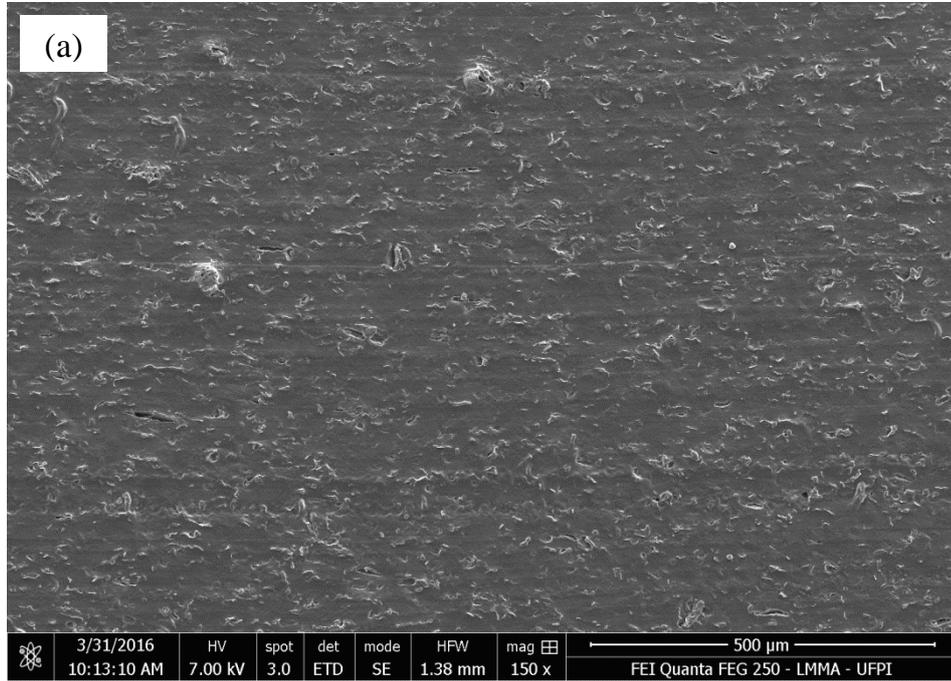


Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV do compósito TPS+F.LAV com aumentos de 150x (a) e 500x (b)

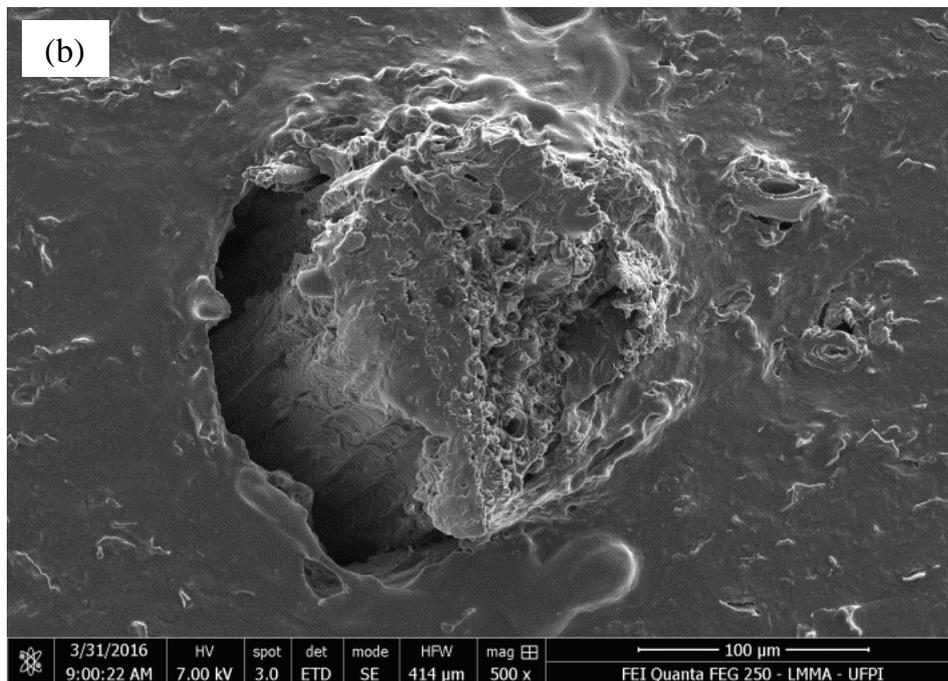
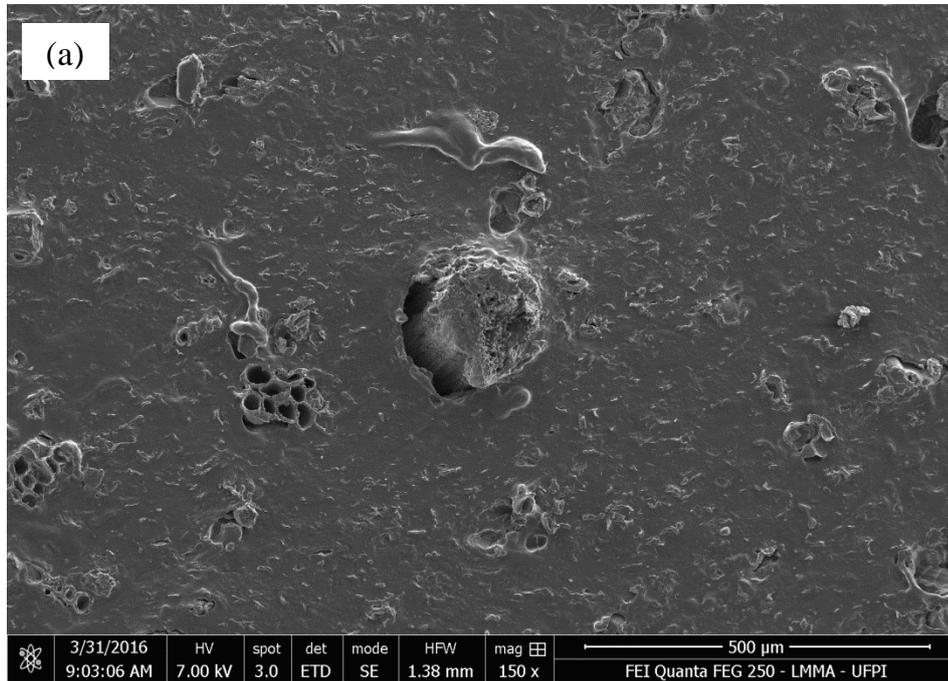


Figura 37 – Micrografias obtidas por MEV do compósito TPS+F.ALC com aumentos de 150x (a) e 500x (b)

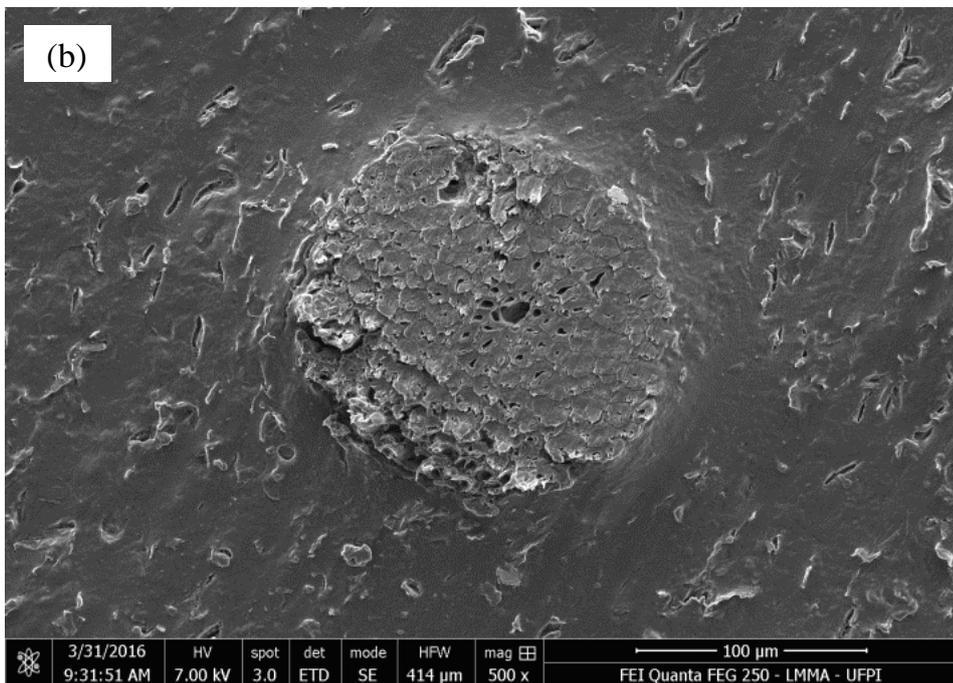
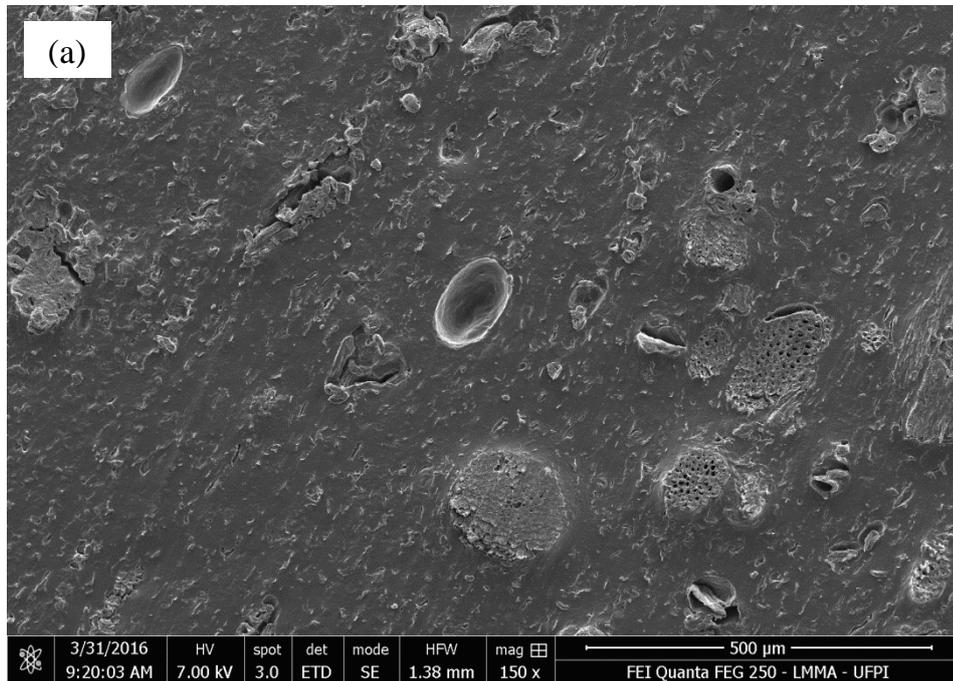
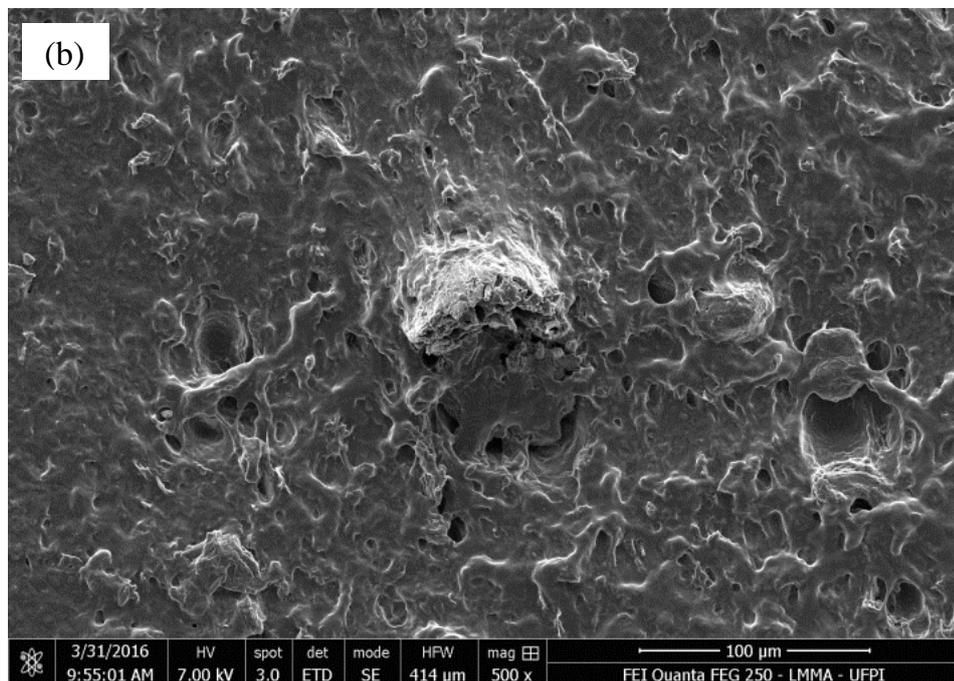
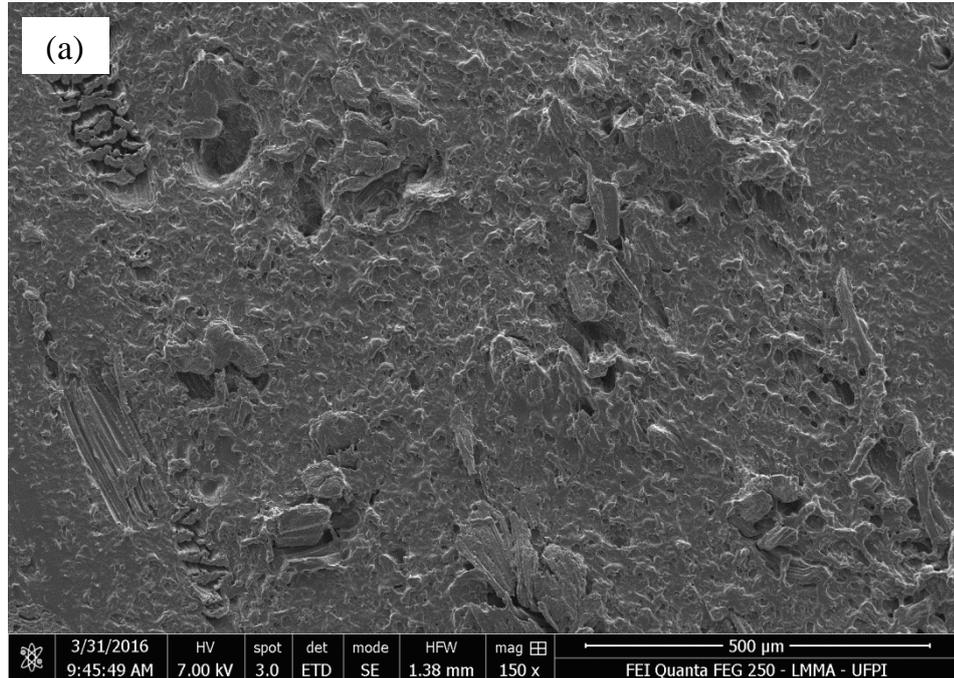


Figura 38 – Micrografias obtidas por MEV do compósito TPS+F.BRA com aumentos de 150x (a) e 500x (b)

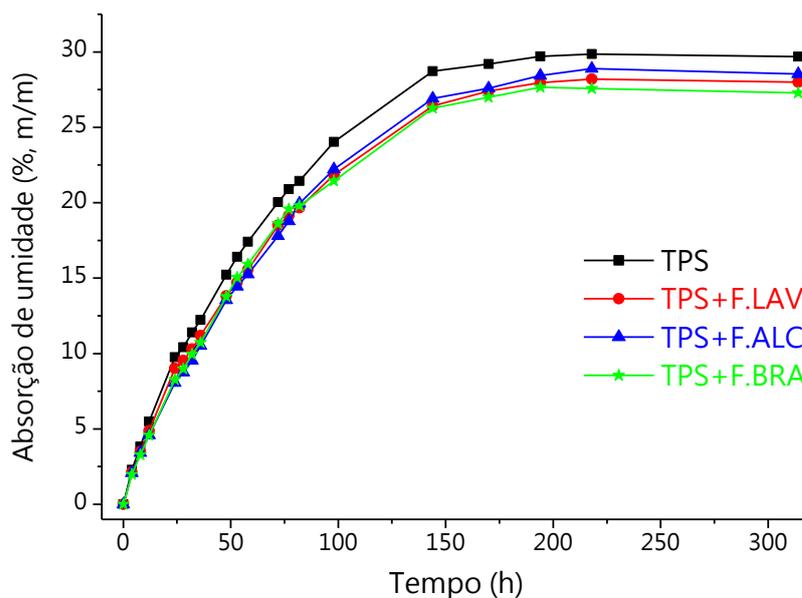


5.3.4 Absorção de umidade

Devido a sua natureza hidrofílica, materiais a base de amido absorvem grandes quantidades de umidade. O que limita suas aplicações. Assim, ensaios de absorção de umidade são essenciais na avaliação desses materiais (VALLEJOS et al., 2011).

As curvas de absorção de água em função do tempo (ambiente de umidade relativa de 75%) da matriz TPS e de seus compósitos são mostrados na Figura 39. Tanto para a matriz de TPS como para os compósitos, ocorre um ganho de massa mais intenso até cerca de 58h, atingindo um máximo (absorção de equilíbrio) em 194 h. Os compósitos formulados tanto com fibras tratadas quimicamente, como com as fibras que passaram apenas pelo processo de lavagem, apresentaram taxas de absorção de umidade menores que a da matriz de TPS pura. O compósito formulado com as fibras branqueadas foi o que apresentou menor taxa de absorção de umidade, sendo 6,9% menor que a taxa de absorção da matriz TPS pura. Os compósitos TPS+F.LAV e TPS+F.ALC apresentaram taxa de absorção de água 5,9% e 4,3% menores que a da matriz pura, respectivamente. Este comportamento é relacionado ao maior caráter hidrofílico da matriz de amido em relação às fibras (CORRADINI et al., 2008; VALLEJOS et al., 2011).

Figura 39 – Curvas de absorção de umidade em ambiente de umidade relativa de 75% do amido termoplástico e dos compósitos



5.3.5 Propriedades mecânicas do TPS e dos compósitos: ensaios de tração

O estudo das propriedades mecânicas dos polímeros é de grande importância científica e tecnológica, devido às exigências que devem atender para a maioria das aplicações. Os resultados desses estudos podem servir como base para comparação com outros materiais, bem como para a avaliação de efeitos decorrentes de modificações do polímero-base, tal como a aplicação de um reforço (CANEVAROLO Jr, 2003).

Foram realizados ensaios de tração da matriz de TPS e dos compósitos. As curvas de tensão *versus* deformação destes ensaios são mostradas na Figura 40. Estão representadas as curvas medianas de um total de 5 corpos de prova ensaiados para cada amostra. Os valores de deformação máxima, tensão máxima e módulo de elasticidade estão representados nas Figuras 41, 42 e 43, respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 42, todos os compósitos apresentaram resistência à tração superior à matriz de TPS pura, que apresentou tensão de máxima de 0,67 MPa. O mesmo foi verificado para o módulo de elasticidade, propriedade que está diretamente relacionada à rigidez do material. Isto implica que, em comparação com a matriz de TPS, uma força maior deverá ser aplicada sobre os compósitos para provocar deformação. E de fato, como pode ser verificado na Figura 41, a matriz de TPS apresentou deformação máxima superior a todos os compósitos. Esta melhora deve-se a forte interação interfacial entre o amido e as fibras, decorrente da semelhança entre suas estruturas químicas, que permite uma boa transferência de esforços entre a matriz e as fibras. A capacidade das fibras de restringir a mobilidade da matriz também contribuiu para este melhoramento (PRACHAYAWARAKOR et al., 2013; RAMIREZ et al., 2011; VALLEJOS et al., 2011).

Em relação aos compósitos, observa-se que a resistência à tração e o módulo de elasticidade foram maiores à medida que foram sendo fabricados com fibras que passaram por estágios mais avançados de tratamentos químicos. Os compósitos TPS+F.LAV, TPS+F.ALC e TPS+F.BRA apresentaram tensão máxima 43,3%, 59,7% e 83,6% maiores que a matriz de TPS pura, respectivamente. E módulo de elasticidade 84,3%, 92,0%, 111,2% maiores que a matriz de TPS pura, respectivamente. Ou seja, ocorre um aumento progressivo da rigidez nos compósitos fabricados com fibras que passaram por estágios mais avançados de tratamentos químicos (PRACHAYAWARAKOR et al., 2013; RAMIREZ et al., 2011; VALLEJOS et al., 2011). A mesma tendência é observada em relação à deformação máxima. Ou seja, os compósitos obtidos com fibras tratadas quimicamente, além de apresentarem maior resistência à tração, também sofrem maior alongamento antes da ruptura. A razão disso, é que os tratamentos químicos promoveram modificações na superfície das fibras que favoreceram a

adesão com a matriz de amido. Como nas fibras branqueadas as modificações foram mais profundas, estas foram as que apresentaram as melhores características mecânicas. Resultados semelhantes foram obtidos por Zainuddin e seus colaboradores (2013), que investigaram os efeitos de tratamentos de alcalinização e branqueamento sobre fibras de quenaf aplicadas como reforços em compósitos com matriz de amido de mandioca. E também por Campos e colaboradores (2011) que incorporaram fibras de sisal em uma blenda amido termoplástico/policaprolactona. Esta melhoria também está relacionada com o maior índice de cristalinidade das fibras tratadas, visto que um aumento de celulose cristalina nas fibras resulta em materiais mais rígidos (MIRANDA et al., 2015; ROY et al., 2012; ZAINUDDIN et al., 2013).

Figura 40 – Curvas tensão *versus* deformação da matriz de TPS e dos compósitos

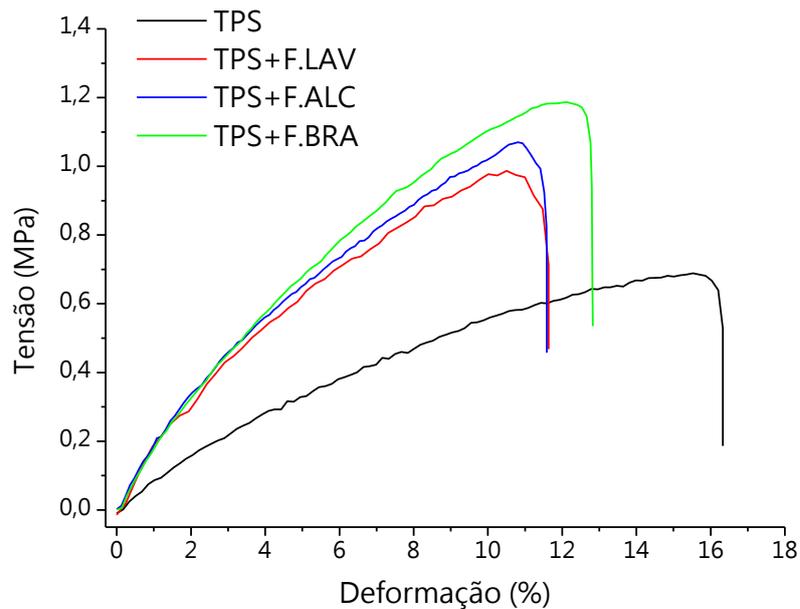


Figura 41 – Deformação máxima da matriz de TPS e dos compósitos frente aos ensaios de tração

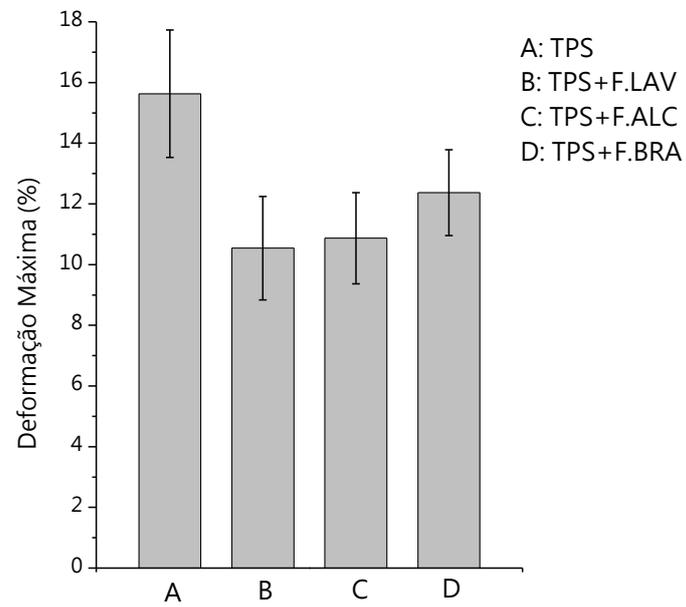


Figura 42 – Tensão máxima da matriz de TPS e dos compósitos frente aos ensaios de tração

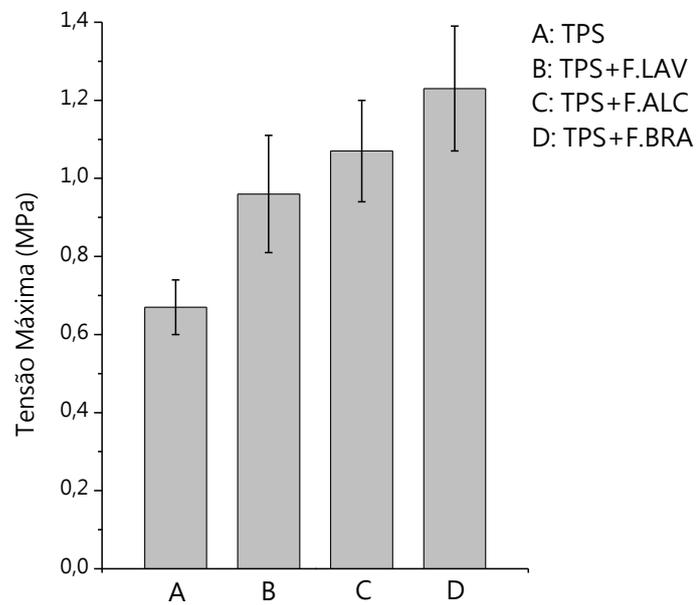
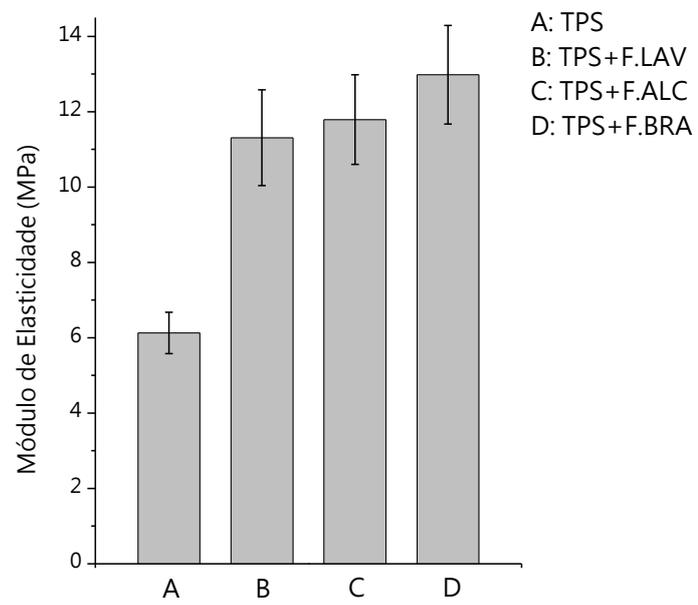


Figura 43 – Módulo de elasticidade da matriz de TPS e dos compósitos



6 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a obtenção de amido termoplástico baseado no mesocarpo do coco babaçu. Investigou também a aplicação de fibras lignocelulósicas provenientes do epicarpo do coco babaçu como reforço em compósitos com matriz de amido termoplástico. Bem como os efeitos dos tratamentos de lavagem, alcalinização e branqueamento sobre estas fibras.

O mesocarpo do coco babaçu mostrou-se uma fonte atraente de amido para a obtenção de termoplásticos. Apresenta grânulos de amido com forma predominantemente oval e estrutura cristalina típica de amidos do tipo C com características mais próximas de amidos do tipo A.

As fibras do epicarpo do coco babaçu apresentaram propriedades térmicas e padrão de difração de raios X semelhantes a fibras de outras fontes botânicas que são aplicadas como reforço em compósitos. Os tratamentos químicos aplicados promoveram a remoção de hemicelulose e lignina da superfície das fibras, revelando sua estrutura fibrilar interna. A cristalinidade e a estabilidade térmica cresceram a cada estágio de tratamento aplicado, devido à remoção de componentes amorfos. Sendo que o processo de branqueamento foi o que promoveu modificações mais significativas.

A compatibilidade das fibras com a matriz foi favorecida a cada estágio de tratamento, atuando como bons agentes de reforço em matrizes de amido termoplástico. A incorporação provocou redução da absorção de umidade pelos materiais, sendo que a redução mais significativa ocorreu nos compósitos obtidos com as fibras branqueadas.

Houve uma melhora significativa das propriedades mecânicas dos compósitos em comparação com a matriz de TPS pura. Todos os compósitos apresentaram resistência à tração e módulo de elasticidade superiores à matriz pura, ou seja, a incorporação das fibras deu origem a materiais mais rígidos. A resistência à tração, a deformação máxima e o módulo de elasticidade foram maiores nos compósitos preparados com fibras que passaram por estágios mais avançados de tratamento. A razão disso foram às modificações superficiais provocadas pelos tratamentos aplicados, que favoreceram a adesão com a matriz de amido e aumentaram o índice de cristalinidade das fibras. Como nas fibras branqueadas as modificações foram mais profundas, estas apresentaram as melhores características mecânicas.

É a primeira vez que o mesocarpo de babaçu é aplicado na síntese de amido termoplástico. Também é a primeira vez que fibras do epicarpo do coco babaçu são estudadas

como reforço em compósitos com matriz de TPS. O mesocarpo e o epicarpo do coco babaçu são considerados subprodutos da extração do óleo. Suas aplicações na formulação de biocompósitos pode favorecer o aproveitamento integral deste fruto, contribuindo para o desenvolvimento sustentável das regiões de ocorrência da palmeira.

7 REFERÊNCIAS

- ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. S.; LOPES, A. C.; MELLO, C. A.; GAMERO, C. A. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para agricultura familiar. **Acta Amazonica**, v. 37, n. 3, p. 337-346, 2007.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, p. 114 – 122, 2013.
- AMARAL, L. J. D.; DIAS, F. T. G.; ZORZI, J. E.; CRUZ, R. C. D. Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de pós cerâmicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 26, p.60 – 67, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. **ASTM D638 – 14: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. **ASTM E104 – 02: Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions**, 2012.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of AOAC international**. Maryland,USA, *AOAC Internacional*, 2002.
- AVÉROUS, L.; HALLEY, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, Bioproducts, Biorefining**, v. 3, p. 329 – 343, 2009.
- BARRETO, A. C. H.; ROSA, D. S.; FECHINE, P. B. A.; MAZZETTO, S. E. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. **Composites: Part A**, v. 42, p. 492 – 500, 2011.
- CAMPOS, A.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Efeito do Tratamento das Fibras nas Propriedades do Biocompósito de Amido Termoplástico/Policaprolactona/Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, p. 217 – 222, 2011.
- CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.
- CAO, Y.; SHIBATA, S.; FUKUMOTO, I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. **Composites: Part A**, v. 37, p. 423 – 429, 2006.
- CARVALHO, B. C. **Síntese e caracterização de resinas à base de glicerina e sua aplicação em compósitos com fibra do epicarpo do coco babaçu**: avaliação do efeito do tratamento da fibra. 2012, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2012.
- CASTAÑO, J.; RODRIGUEZ-LLAMAZARES, S.; CONTRERAS, K.; CARRASCO, C.; POZO, C.; BOUZA, R.; FRANCO, C. M. L.; GIRALDO, D. Horse chestnut (*Aesculus*

hippocastanum L.) starch: Basic physico-chemical characteristics and use as thermoplastic material. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 677–685, 2014.

CENTRAL DO CERRADO. **Cooperativa dos Pequenos Produtores Agroextrativista de Esperantinópolis**. Disponível em:

<<http://www.centraldocerrado.org.br/comunidades/coppaes/>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1527 – 1534, 2009.

CORRADINI, E.; AGNELLI, J. A. M.; MORAIS, L. C.; MATTOSO, L. H. C. Estudo das propriedades de compósitos biodegradáveis de amido/glúten de milho/glicerol reforçados com fibras de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 353 – 358, 2008.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. **Amido termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

COSTA, J. S.; TORRES, Y.; LEITE, C. M.; BRANDÃO, K. S.; PRAZERES, G. M. P.; MACIEL, A. P. Hidrólise de amido de mesocarpo de babaçu. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 53, 2013, Rio de Janeiro. **Trabalhos...** Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos.html>>. Acesso em: 13. Jan. 2016.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, p. 945 – 954, 2009.

GIRONÈS, J.; LÓPEZ, J. P.; MUTJÉ, P.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; VILASECA, F. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 858 – 863, 2012.

GONÇALVES, A. P. B.; MIRANDA, C. S.; GUIMARÃES, D. H.; OLIVEIRA, J. C.; CRUZ, A. M. F.; SILVA, F. L. B. M.; LUPORINI, S.; JOSÉ, N. M. Physicochemical, Mechanical and Morphologic Characterization of Purple Banana Fibers. **Materials Research**, v. 18, p. 205 – 209, 2015.

GUARÁS, M. P.; ALVAREZ, V. A.; LUDUEÑA, L. N. Processing and characterization of thermoplastic starch/polycaprolactone/compatibilizer ternary blends for packaging applications. **Journal of Polymer Research**, v. 22, p. 165 – 177, 2015.

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

GUINESI, L. S.; RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, p. 190–196, 2006.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites: Part A**, v. 77, p. 1 – 25, 2015.

HOI, L. W. S.; MARTINCIGH, B. S. Sugar cane plant fibres: separation and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 1 – 12, 2013.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253–267, 2001.

HOSSAIN, M. K.; DEWAN, M. W.; HOSUR, M.; JEELANI, S. Mechanical performances of surface modified jute fiber reinforced biopol nanophased green composites. **Composites: Part B**, v. 42, p. 1701 – 1707, 2011.

IBRAHIM, H.; FARAG, M.; MEGAHED, H.; MEHANNY, S. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 11 – 19, 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JIMÉNEZ-HERNÁNDEZ, J.; SALAZAR-MONTOYA, J. A.; RAMOS-RAMÍREZ, E. G. Physical, chemical and microscopic characterization of a new starch from chayote (*Sechium edule*) tuber and its comparison with potato and maize starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 679 – 686, 2007.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Effects of chemical treatments on hemp fibre structure. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 13 – 23, 2013.

KAEWTATIP, K.; THONGMEE, J. Preparation of thermoplastic starch/treated bagasse fiber composites. **Starch/Stärke**, v. 66, p. 724 – 728, 2014.

KARGARZADEH, H.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I.; DUFRESNE, A.; ZAINUDIN, S. Y.; SHELAMI, R. M. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, v. 19, p. 855 – 866, 2012.

KIM, J. T.; NETRAVALI, A. N. Mercerization of sisal fibers: effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1245 – 1252, 2010.

LAI, J. C.; RAHMAN, W. A. W. A.; AVÉROUS, L.; LIM, T. H. Study and characterisation of the post processing ageing of sago pith waste biocomposites. **Sains Malaysiana**, v. 45, p. 633 – 641, 2016.

LIMA, A. M.; VIDAURRE, G. B.; LIMA, R. M.; BRITO, E. O. Utilização de fibras (epicarpo) de babaçu como matéria-prima alternativa na produção de chapas de madeira aglomerada. **Revista Árvore**, v.30, n. 4, p. 645-650, 2006.

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

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

MAN, J.; CAI, J.; CAI, C.; HUAI, H.; WEI, C. Physicochemical properties of rhizome starch from a traditional Chinese medicinal plant of *Anemone altaica*. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 571 – 577, 2012.

MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47 - 55, 2016.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 40 – 46, 2009.

MAYANDI, K.; RAJINI, N.; PITCHIPOO, P.; SREENIVASAN, V. S.; JAPPES, J. T. W.; ALAVUDEEN, A. A comparative study on characterisations of *Cissus quadrangularis* and *Phoenix reclinata* natural fibres. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 34, p. 269 – 280, 2015.

MENDES, J. F.; PASCHOALIN, R. T.; CARMONA, V. B.; SENA NETO, A. R.; MARQUES, A. C. P.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 452 – 458, 2016.

MIRANDA, C. S.; FIUZA, R. P.; CARVALHO, R. F. JOSÉ, N. M. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera Martius*. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 161 – 165, 2015.

MOKHOTHU, T. H.; JOHN, M. J. Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 337–354, 2015.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

MORALES-CEPEDA, A. B.; PONCE-MEDINA, M. E.; SALAS-PAPAYANOPOLOS, H.; LOZANO, T.; ZAMUDIO, M.; LAFLEUR, P. G. Preparation and characterization of candelilla fiber (*Euphorbia antisyphilitica*) and its reinforcing effect in polypropylene composites. **Cellulose**, v. 22, p. 3839 – 3849, 2015.

NARKCHAMNAN, S.; SAKDARONNARONG, C. Thermo-molded biocomposite from cassava starch, natural fibers and lignin associated by laccase-mediator system. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, p. 109 – 117, 2013.

NUNES, A. S. L. **Síntese e caracterização de resinas à base de glicerina para obtenção de compósitos reforçados com fibras do coco babaçu com possível aplicação no setor moveleiro**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2009.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Espectroscopia no infravermelho. In: _____. **Introdução a Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. cap. 2.

PAVLAK, M. C. M.; ZUNIGA, A. D. ; LIMA, T. L. A.; PINEDO, A. A.; CARREIRO, S. C.; FLEURY, C. S.; SILVA, D. L. Aproveitamento da farinha do mesocarpo do babaçu (*Orbignya martiana*) para obtenção de etanol. **Evidência**, v. 7, n. 1, p. 7-24, 2007.

PIRES, E. N.; MERLINI, C.; AL-QURESHI, H. A.; SALMÓRIA, G. V.; BARRA, G. M. O. Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 4, p. 339 – 344, 2012.

PORRAS, A.; MARANON, A.; ASHCROFT, I. A. Characterization of a novel natural cellulose fabric from *Manicaria saccifera* palm as possible reinforcement of composite materials. **Composites Part B**, v. 74, p. 66 – 73, 2015

PRACHAYAWARAKORN, J.; CHAIWATYOTHIN, S.; MUEANGTA, S.; HANCHANA, A. Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites. **Materials and Design**, v. 47, p. 309 – 315, 2013.

PROJETO BABCOALL. **Produto/processo/serviço**. Disponível em: <<http://babcoall.blogspot.com.br/>>. Acesso em: Jul. 2015.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; CÉSAR, A. A. S.; NAPOLI, A.; MELO, I. C. N. A.; SILVA, M. G. Babassu nut residues: potential for bioenergy use in the North and Northeast of Brazil. **SpringerPlus**, v. 3, p. 124 – 138, 2014.

QIN, F.; MAN, J.; CAI, C.; XU, B.; GU, M.; ZHU, L.; SHI, Y. C.; LIU, Q.; WEI, C. Physicochemical properties of high-amylose rice starches during kernel development. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 690 – 698, 2012.

RAMIREZ, M. G. L.; SATYANARAYANA, K. G.; IWAKIRI, S.; MUNIZ, G. B.; TANOBE, V.; SAHAGUN, T. S. F. Study of the properties of biocomposites. Part I. Cassava starch-green coir fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1712 – 1722, 2011.

RAMIREZ, M. G. L.; SATYANARAYANA, K. G.; MANRÍQUEZ-GONZÁLEZ, R.; IWAKIRI, S.; MUNIZ, G. B.; FLORES-SAHAGUN, T. S. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: part ii—structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 576 – 583, 2014.

RODRIGUEZ, N. L. G.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, v. 13, p. 261 – 270, 2006.

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 biocompósitos. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5196 – 5202, 2009.

ROY, A.; CHAKRABORTY, S.; KUNDU, S. P.; BASAK, R. K.; MAJUMDER, S. B.; ADHIKARI, B. Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 222 – 228, 2012.

SAHA, N. R.; SARKAR, G.; ROY, I.; RANA, D.; BHATTACHARYYA, A.; ADHIKARI, A.; MUKHOPADHYAY, A.; CHATTOPADHYAY, D. Studies on methylcellulose / pectin / montmorillonite nanocompositefilms and their application possibilities. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1218 – 1227, 2016.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JR., A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786 – 794, 1959.

SHELTAMI, R. M.; ABDULLAH, I.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A.; KARGARZADEH, H. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 772 – 779, 2012.

SILVA, A. P. S. **Caracterização físico-química e toxicológica do pó de mesocarpo do babaçu (*Orbignya phalerata Mart*):** subsídio para o desenvolvimento de produtos. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2011.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427 – 436, 2013.

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**, v. 81, p. 219 – 231, 2003.

SOEST, J. J. G. V.; Hulleman, S. H. D.; WIT, D.; Vliegenthart, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, p. 11 – 22, 1996.

TAVARES, J. T. Q.; CARDOSO, R. L.; COSTA, J. A.; FADIGAS, F. S.; FONSECA, A. A. Interferência do ácido ascórbico na determinação de açúcares redutores pelo método de Lane e Eynon. **Química Nova**, v. 33, p. 805 – 809, 2010.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos.** 2007, Tese (Doutorado em Ciências/Físico-Química) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

TEIXEIRA, M. A. Babassu - A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass Bioenergy**, v. 32, p. 857 – 864, 2008.

TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, p. 280 – 285, 2011.

VALCÁRCEL-YAMANI, B.; RONDÁN-SANABRIA, G. G.; FINARDI-FILHO, F. The physical, chemical and functional characterization of starches from Andean tubers: Oca (*Oxalis tuberosa* Molina), olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) and mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón). **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, p. 453 - 464, 2013.

VALLEJOS, M. E.; CURVELO, A. A. S.; TEIXEIRA, E. M.; MENDES, F. M.; CARVALHO, A. J. F.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C. Composite materials of thermoplastic starch and fibers from the ethanol–water fractionation of bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 739 – 746, 2011.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P. MELO, J. C. P. SILVA FILHO, E. C. AIROLDI, C. Epicarp and Mesocarp of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and Application in Copper Phtalocyanine Dye Removal. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 21 – 29, 2011a.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO E. C.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272 – 1278, 2009.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 334 – 340, 2011b.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 99 – 105, 2010.

XIE, F.; LUCKMAN, P.; MILNE, J.; MCDONALD, L.; YOUNG, C.; TU, C. Y.; PASQUALE, T. D.; FAVEERE, R.; HALLEY, P. J. Thermoplastic starch: current development and future trends. **Journal of Renewable Materials**, v. 2, p. 95 – 106, 2014.

XIE, F.; POLLET, E.; HALLEY, P. J.; AVÉROUS, L. Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1590 – 1628, 2013.

ZAINUDDIN, S. Y. Z.; AHMAD, I.; KARGARZADEH, H.; ABDULLAH, I.; DUFRESNE, A. Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 2299 – 2305, 2013.

ZHANG, Y.; REMPEL, C.; LIU, Q. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics – A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 54, p. 1353 – 1370, 2014.

ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T. C.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 58 – 64, 2014.

