

Desenvolvimento de Nanocompósitos à Base de Amido de Batata

Luciana Macedo Brito, Maria Inês Bruno Tavares
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ

Resumo: Nanocompósitos de amido de batata foram preparados pelo método de intercalação por solução, com a adição de argilas montmorilonita: organicamente modificada (Viscogel B8) e não modificada argila sódica (NT25) e de sílicas: modificada (R972) e não modificada (A200). Os nanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas convencionais de difratometria de raios X e análise termogravimétrica. Foram caracterizados também por uma técnica denominada como não convencional, a ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo, que é alternativa e efetiva na caracterização de nanocompósitos. Com ela, pode-se investigar a dispersão das nanocargas pelo grau de intercalação e/ou esfoliação, além de verificar a distribuição e modificações da mobilidade molecular da matriz polimérica. Os materiais nanoestruturados obtidos com as argilas apresentaram boa dispersão e formação de nanomateriais mistos, com diferentes graus de intercalação e esfoliação. Ao adicionar as sílicas na matriz de amido pode-se observar uma diminuição da mobilidade do material, este efeito foi observado para ambas às sílicas utilizadas. Utilizando a técnica de TGA verificou-se um ligeiro aumento na estabilidade térmica do material produzido em relação ao amido.

Palavras-chave: Amido, nanocompósitos, RMN de baixo campo.

Development of Nanocomposites Based on Potato Starch

Abstract: Nanocomposites of potato starch were prepared by the solution intercalation method with the addition of organically modified montmorillonite clay (Viscogel B and unmodified sodic clay (NT25) as well as modified and unmodified silica (R972 and A200, respectively), using water as the solvent. The nanocomposites were characterized by conventional techniques of X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. They were also characterized using the non-conventional low-field nuclear magnetic resonance, which is an effective alternative technique for characterizing nanocomposites. This technique allows one to investigate dispersion of nanofillers by the degree of intercalation and/or exfoliation, in addition to determine the distribution of nanoparticles in the polymer matrix and modifications of the molecular mobility of these fillers. The nanostructured materials obtained with the clays presented good dispersion and formation of mixed nanomaterials, with different degrees of intercalation and exfoliation. The mobility of the material decreased upon adding silica in the starch matrix, which applied to both types of silica. From the TGA technique, a slight increase in thermal stability of the nanocomposite was noted in relation to the starch matrix.

Keywords: Starch, nanocomposites, low-field NMR.

Introdução

Produtos plásticos preparados a partir de polímeros sintéticos são amplamente utilizados em diversas áreas. Estes materiais não são facilmente degradáveis e causam sérios problemas ambientais. Nos últimos anos, os bioplásticos tiveram um grande interesse devido ao aumento da consciência em relação ao desenvolvimento sustentável^[1-5].

O amido, um dos polímeros naturais biodegradáveis, tem sido considerado como um dos candidatos mais promissores, principalmente por causa de sua combinação atraente de disponibilidade e preço. O amido é composto por amilose (poli- α -1,4-d-glucana) e amilopectina (poli- α -1,4-d-glucana e α -1,6-d-glucana), é um polímero biodegradável e biocompatível obtido a partir de muitos recursos renováveis^[6-9]. É baseado em ligações α (1-4) (em torno de 95%) e cerca de 5% de ligações α (1-6), que constituem pontos de ramificação que estão localizadas a cada 22-70 unidades de glicose^[6] e gera um tipo de estrutura ramificada semelhante a uma corrente

de uvas. Os teores de amilose e amilopectina variam com a fonte botânica. O amido de batata, produzido em grande escala no mundo todo, vastamente utilizado na indústria alimentícia, apresenta em média cerca de 20% de amilose e 80% de amilopectina, contudo, o estágio de desenvolvimento da planta é um dos fatores que pode influenciar esta porcentagem^[7-9].

O amido pode ser usado para formar filmes comestíveis ou biodegradáveis em caso de embalagens. Diferentes fontes de amido, amido com alto teor de amilose e amidos modificados têm sido utilizados para formar filmes por vazamento de solução aquosa. Estes filmes apresentam moderada propriedade de barreira ao oxigênio^[10-12].

Nanocompósitos poliméricos são materiais compostos de partículas dispersas com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica. Os nanocompósitos poliméricos usualmente apresentam propriedades mecânicas e térmicas bastante atrativas e superiores aos

compósitos convencionais, bem como valores reduzidos de permeabilidade, melhor resistência química a solventes e maior retardância a chama^[13-17]. Como exemplo de cargas nanométricas cita-se as nanopartículas de argila, sílica, nanotubos de carbono, *nanowhiskers* de celulose e grafeno. Entre estas, a argila tem atraído considerável atenção devido à sua disponibilidade, baixo custo e significativas melhorias mecânicas. No entanto, essas melhorias só podem ser alcançadas quando as partículas de argila são devidamente dispersas em uma matriz polimérica^[18-21]. Nanocompósitos poliméricos de amido preparados com diferentes tipos de nanocargas apresentam modificações em suas propriedades mecânicas, térmicas e propriedades de barreira à água^[22,23].

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de um nanocompósito de amido/ montmorilonita e amido/sílica empregando a técnica de intercalação por solução e sua caracterização pelas técnicas convencionais de raios X e TGA, além da caracterização por relaxometria, onde se emprega o tempo de relaxação do núcleo de hidrogênio, utilizando a técnica ressonância magnética de baixo campo (RMN).

Recentemente, demonstrou-se que a relaxometria é uma técnica poderosa para a caracterização dos domínios da cadeia polimérica^[24]. Em nosso laboratório, temos utilizado a espectroscopia de RMN de baixo campo, a fim de desenvolver uma metodologia para caracterizar materiais poliméricos^[25].

A RMN é uma espectroscopia que analisa o comportamento do spin nuclear perante a ação de um campo magnético externo e forte. Esta técnica permite analisar diferentes núcleos de uma amostra, empregando uma sequência de pulsos específica. Sua aplicação mais conhecida envolve os espectrômetros de alto campo, os quais são muito sensíveis e baseiam-se nas diferenças de deslocamentos químicos. Equipamentos de baixa resolução em baixo campo vêm sendo utilizados, com êxito, para informar sobre a morfologia, a interface química e dinâmica do nanocompósito, assim como a interação entre os componentes do material, forma de dispersão, homogeneidade e tipo de reação química^[26-30].

Materiais e Métodos

Material

O amido de batata da marca Yoki® foi empregado como matriz polimérica. As argilas e sílicas foram utilizadas como nanocargas na obtenção dos nanocompósitos. As argilas montmorilonitas apresentam área superficial de 800 m²/g quando esfoliadas. Argila organofílica Viscogel B8, foi fornecida pela Bentec e a argila sódica NT25, fornecida pela Bentonit União Nord. Ind. e Com. Ltda. Dióxido de silício – Aerosil® 200, sílica coloidal com área específica de 200 m²/g com um tamanho médio de 12 nm, procedência Degussa. Dióxido de silício – Aerosil® R972, sílica hidrofóbica modificada com dimetil-dicloro-silano, apresenta área específica de 130 m²/g, com tamanho médio de partículas de 16 nm, procedência Degussa.

Primeiramente foram preparadas dispersões em água destilada do amido, na concentração de 2,5%

m/v e das nanocargas, nas concentrações 1, 3 e 5% m/m separadamente, as dispersões foram mantidas sob agitação magnética por 24 horas. Em seguida, as dispersões foram misturadas a partir da lenta adição das soluções de polímeros nas dispersões da argila sódica e organofílica, para formar a dispersão resultante. Esta, por sua vez, foi submetida à agitação constante por 24 horas. Posteriormente a gelatinização do amido, a dispersão foi vertida em placa de Petri para formar filmes de polímero/nanocarga e o solvente evaporado em capela a temperatura ambiente.

Caracterização

Difratometria de Raios X (DRX)

As amostras dos filmes compósitos e das argilas, foram analisadas em um difratômetro de raios X Miniflex, equipado com uma fonte de radiação gerada a 30 kV e 15 mA, o qual opera no comprimento de onda de 1.542 Å, correspondente à banda CuK α . Os difratogramas foram obtidos sob velocidade de 1°/min com um passo de 0,05. Os difratogramas foram obtidos no modo de reflexão na faixa angular de 2 a 40°.

Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo (RMN-BC)

Para as determinações dos tempos de relaxação spin-rede foi utilizado o equipamento RMN Maran Ultra-23 (Oxford), operando a 23 MHz para o núcleo de hidrogênio. O tempo de relaxação dos núcleos de hidrogênio foi determinado diretamente pela sequência tradicional de pulsos inversão-recuperação (intervalo de reciclo - 180° - τ - 90° - aquisição) utilizando 40 pontos, com quatro acúmulos cada. O intervalo entre os pulsos (τ) teve variação de 0,1 a 2⁷ ms, as medidas foram realizadas a temperatura de 27 °C. Os valores de T₁ e as intensidades relativas foram obtidos por ajuste dos dados de exponencial com a ajuda do programa WINFIT. A distribuição das curvas de domínios e os valores das exponenciais foram obtidos pelo software WINDXP.

Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica do amido dos respectivos nanocompósitos foi avaliada por termogravimetria (Analisador termogravimétrico TA Instruments). Cerca de 10 mg de cada amostra foi analisada. As análises foram obtidas por aquecimento das amostras de 30 a 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. Foram realizadas medidas das temperaturas iniciais e finais de degradação, além da temperatura onde ocorre a taxa máxima de degradação.

Resultados e Discussão

DRX

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas de raios X para as amostras de amido, argila sódica não modificada (NT25) e para os híbridos de amido contendo 1, 3 e 5% em massa de argila sódica NT25. Os resultados mostram que as condições aplicadas no preparo dos filmes foram suficientes para o rompimento da estrutura granular do amido, apresentando-se este amorfo após a gelatinização.

Além disso, observou-se que a matriz polimérica não foi alterada pela presença da nanocarga.

Os picos de difração de interesse na caracterização da organização estrutural dos nanocompósitos e da dispersão das nanocargas aparecem na faixa de 2 a 5°, em escala 2θ, que indica o modo de dispersão da argila na matriz polimérica. Esses picos estão relacionados ao espaçamento basal das argilas. A argila sódica NT25 é caracterizada por apresentar um pico de difração quando 2θ = 5° correspondente a reflexão basal (d₀₀₁). Foi observada uma diminuição da intensidade dos picos de difração, o que é esperado caso exista a formação de uma nanoestrutura mista, parte esfoliada, dada a alta desordem das lamelas da argila e parte intercalada, com predominância, talvez, desta parte. Resultados de trabalhos publicados nos últimos anos corroboram com os dados apresentados neste trabalho^[31-33]. Chen e Evans (2005) relacionaram o aumento do espaçamento basal da argila com a indicação de um material intercalado, enquanto o desaparecimento dos picos de difração das argilas a possível formação de um material esfoliado^[34].

Por outro lado, a argila organofílica Viscogel B8 é caracterizada pelo pico de difração quando 2θ = 3,52°, devido ao grupo organofílico inserido entre as lamelas. Os nanocompósitos formados com a argila organofílica Viscogel B8 1% não apresentam o pico de difração da argila, o que pode ser um indicativo de formação de um material com alto grau de esfoliação.

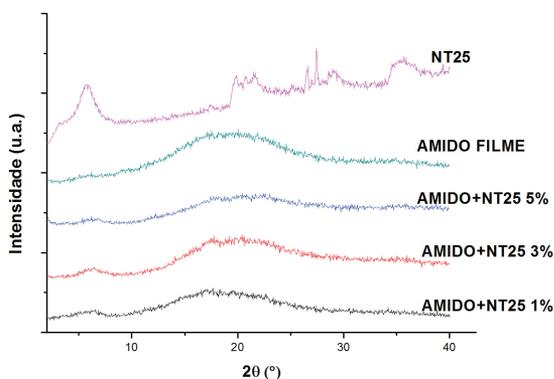


Figura 1. Difratomogramas de raios X da argila sódica (NT25), do filme de amido e dos nanocompósitos de AMIDO/NT25.

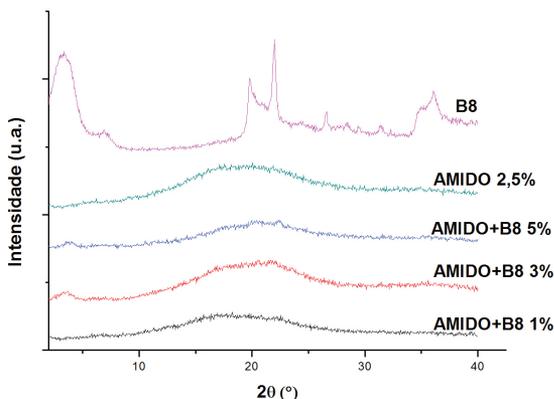


Figura 2. Difratomogramas de raios X da argila organofílica (Viscogel B8) e dos nanocompósitos de AMIDO/Viscogel B8.

O DRX por si só não é uma técnica conclusiva em relação ao tipo de dispersão do nanocompósito. A ausência do pico d001 pode estar relacionada com o limite de detecção do equipamento. Portanto, a espectroscopia de RMN de baixo também foi utilizada para complementar as análises de DRX.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X das sílicas A200 (não modificada) e R972 (modificada) e os respectivos nanocompósitos com o amido.

A sílica R972 apresenta um pico de difração característico bem largo em 22,35° e a sílica A200 apresenta um pico de difração alargado em 24,35°.

Os picos dos difratogramas dos nanocompósitos apresentam as bases mais alargadas, indicando a formação de um material com alto grau de amorficidade. Este resultado pode indicar uma boa dispersão das sílicas na matriz polimérica, juntamente com a gelatinização do amido.

RMN-BC

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam os tempos de relaxação dos núcleos de hidrogênio dos nanocompósitos de amido e das argilas sódica (NT25), organofílica (Viscogel B8) e das sílicas, modificada (R972) e não modificada (A200).

De acordo com os valores de tempo de relaxação tem-se que para as proporções de 3 e 5% de argila houve um decréscimo nos valores do tempo de relaxação indicando

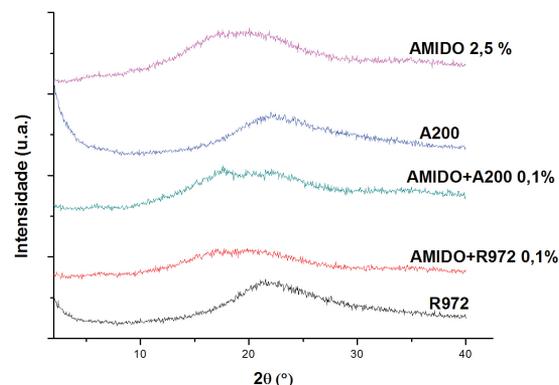


Figura 3. Difratomogramas de raios X das sílicas modificadas e não modificadas (R972 e A200) e dos nanocompósitos de AMIDO/R972 e AMIDO/A200.

Tabela 1. Tempos de relaxação dos núcleos de hidrogênio do amido e dos nanomateriais de amido/NT25 determinado por RMN-BC.

Tempos de relaxação	T ₁ H	T ₁ H
	1 exponencial	2 exponenciais
AMIDO 2,5%	71	46
NT25	0,5	---
AMIDO + NT25 5%	64	8
AMIDO + NT25 3%	66	65
AMIDO + NT25 1%	73	4
		62
		20
		85

que houve uma predominância de esfoliação, enquanto que para a proporção de 1% houve a predominância de material intercalado. Diversos autores têm demonstrado nos últimos anos que a técnica de relaxometria, utilizando RMN de baixo campo, é uma técnica em potencial na caracterização de materiais nanocompósitos com argilas^[16,27,28,35]. Resultados semelhantes aos apresentados neste trabalho foram descritos por Tavares et al. (2007) onde as alterações encontradas na cristalinidade de matriz polimérica ocorreram devido às interações com as camadas da argila. De modo que a dispersão e consequente homogeneidade indicaram a formação de um material com alto grau de esfoliação^[36].

As curvas de domínios, geradas a partir das medidas do tempo de relaxação, mostram o comportamento estrutural das moléculas de acordo com as alterações provocadas pela incorporação de nanopartículas na matriz polimérica.

As Figuras 4 e 5 mostram as curvas de domínios para o amido, a argila e os nanocompósitos de amido/NT25 e amido/Viscogel B8, respectivamente.

O estreitamento da curva de domínio do amido/NT25 3% ocorreu em face da melhor dispersão da nanocarga na matriz de amido e também pela predominância de um tipo de nanoestrutura, os resultados para as concentrações 1 e 5% mostram as curvas alargadas em que se tem um material misto, esfoliado e intercalado. O pico da composição com 1% ainda é menos alargado que o da composição de 5%.

O comportamento da Viscogel B8 foi similar em termos dos tempos de relaxação, mas apresentou

Tabela 2. Tempos de relaxação dos núcleos de hidrogênio do amido, da viscogel B8 e amido/Viscogel B8 determinado por RMN-BC.

Tempos de relaxação	T_{1H}	
	1 exponencial	2 exponenciais
AMIDO 2,5%	71	46 93
B8	0,6	2,7 0,4
AMIDO + B8 5%	61	2 65
AMIDO + B8 3%	68	2 72
AMIDO + B8 1%	72	5 75

Tabela 3. Tempos de relaxação dos núcleos de hidrogênio do amido e amido/sílicas determinado por RMN-BC.

Tempos de relaxação	T_{1H}	
	1 exponencial	2 exponenciais
AMIDO 2,5%	71	46 93
AMIDO + A200 0.1%	73	23 85
AMIDO + R9720. 1%	72	36 83

diferença nas curvas de domínios em relação a NT25, gerando materiais híbridos com parte esfoliada e parte intercalada. Cabe ressaltar que o decréscimo de T_{1H} para a composição de 5% foi maior do que para a argila NT25, mostrando uma interação/distribuição melhor da argila Viscogel B8 do que para a argila NT25, o que provavelmente se deve a presença do agente intercalante, que favorece a interação entre a cadeia polimérica e a nanocarga. Os materiais nanoestruturados apresentaram boa dispersão e nanomateriais mistos (com graus de esfoliação diferentes) foram formados.

A Tabela 3 apresenta os tempos de relaxação obtidos dos nanocompósitos do amido com as sílicas. A adição de sílica promove um aumento do tempo de relaxação devido ao aumento da mobilidade molecular do material, o aumento sutil dos tempos de relaxação se deve a boa dispersão da sílica na matriz de amido. Não houve diferença significativa nos valores dos tempos de relaxação para as duas sílicas.

A Figura 6 mostra as curvas de domínio para os nanocompósitos de amido contendo 0.1% das sílicas A200 e R972. Visto que a distribuição das curvas de domínio fornece informações sobre a mobilidade molecular; interação da matriz de polímero com as nanopartículas e organização estrutural, tem-se que para os sistemas de sílica, a introdução da sílica modificada influencia na organização molecular, devido à modificação na largura da base destas curvas para os nanocompósitos. Isto

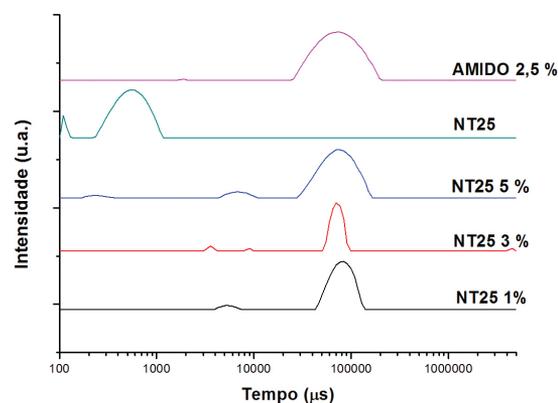


Figura 4. Curvas de domínios do amido, da argila e dos nanocompósitos amido/NT25 obtidas por RMN-BC.

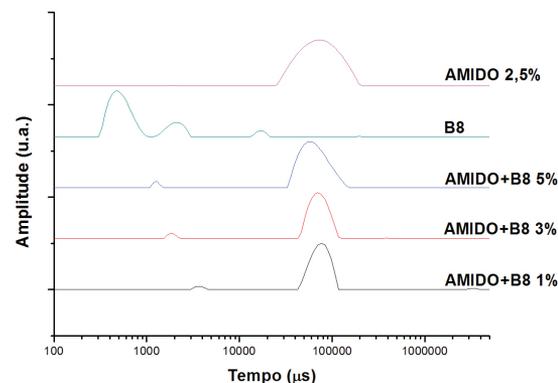


Figura 5. Curvas de domínios do amido, da viscogel B8, e dos nanocompósitos amido/B8 obtidas por RMN-BC.

confirma o fato de que a inserção de nanopartículas causa um aumento na desordem cadeia, gerando diferentes formas de organização molecular^[26-28,37].

Análise termogravimétrica

A análise térmica é muitas vezes utilizada para se conhecer o limite máximo de temperatura que um material é capaz de suportar. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar a estabilidade térmica do amido e dos nanocompósitos com as argilas (Viscogel B8 e NT25) e com as sílicas (R972 e A200).

Na Figura 7 observa-se que a temperatura de decomposição inicial do amido era 281,58 °C e a adição da argila organofílica Viscogel B8 aumentou a temperatura inicial de degradação para 282,91 °C, 284,16 °C e 285,35 °C para as concentrações de 1, 3 e 5% respectivamente, indicando uma melhora na estabilidade do amido. Uma tendência semelhante foi observada por Ning et al.^[38] onde os autores atribuíram uma melhora das interações existentes nos nanocompósitos de amido. Wang et al.^[29] atribuiu o aumento na estabilidade térmica de amido termoplástico à adição de MMT porque em nanocompósitos intercalados ou esfoliados, é formado na matriz um labirinto ou caminho tortuoso que pode bloquear a passagem normal de líquido e gás,

evitando assim a evaporação de voláteis. Além disso, em comparação com materiais orgânicos, materiais inorgânicos apresentam melhor estabilidade térmica. Portanto, a introdução de partículas inorgânicas pode melhorar a estabilidade térmica dos materiais orgânicos poliméricos^[39].

Na Figura 8, os resultados mostram que a adição da argila sódica NT25 nas concentrações de 1, 3 e 5%, favoreceu um pequeno aumento da estabilidade térmica dos materiais em relação ao amido sem nanocarga. O resultado indica que a argila sódica NT25 não foi capaz de estabilizar a matriz polimérica, quando comparada a argila Viscogel B8.

Isto indica que as nanopartículas de Viscogel B8 tiveram um melhor efeito na estabilização do amido. A razão para tal comportamento pode ser atribuída à maior ordem no empilhamento das camadas desta argila na matriz de amido, a argila organofílica Viscogel B8 pode apresentar um arranjo intercalado mais ordenado dentro da matriz polimérica do que a argila sódica.

A Figura 9 apresenta os resultados obtidos dos nanocompósitos de amido com as sílicas na concentração de 0,1%. Pode-se observar que a temperatura de degradação do amido com a sílica A200 0,1% apresentou um aumento em relação ao amido sem a nanocarga. O

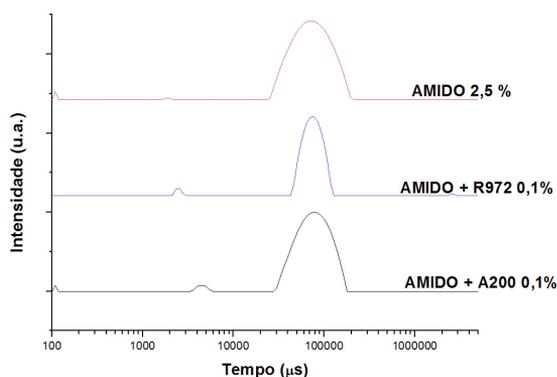


Figura 6. Curvas de domínios do amido e dos nanocompósitos amido/sílicas obtidas por RMN-BC.

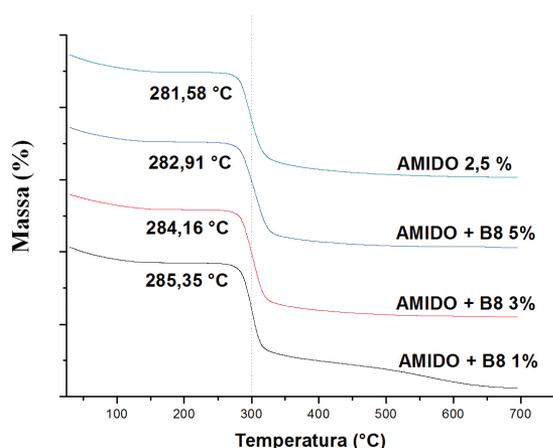


Figura 7. Curvas de TGA do amido e dos nanocompósitos de amido/Viscogel B8 com diferentes concentrações (1, 3 e 5%).

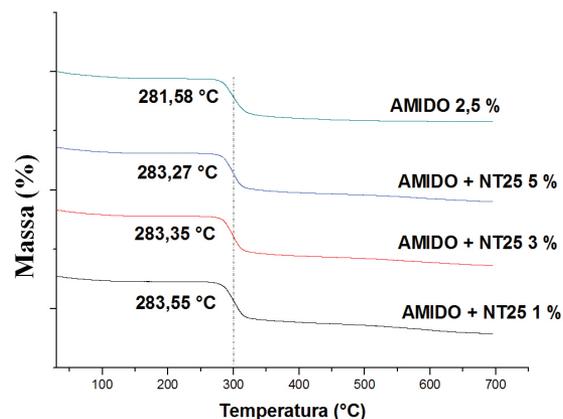


Figura 8. Curvas de TGA do amido e dos nanocompósitos de amido/NT25 com diferentes concentrações (1, 3 e 5%).

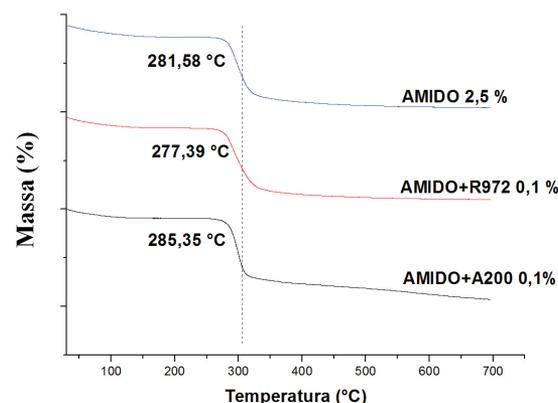


Figura 9. Curvas de TGA do amido e dos nanocompósitos de amido/sílicas (A200 e R972) na concentração de 0,1%.

resultado obtido para a sílica R972 0,1% não apresentou o mesmo desempenho, o que indica que esta sílica não apresentou uma boa dispersão na matriz do amido, não sendo capaz de aumentar a estabilidade térmica deste material. A sílica A200 (não modificada) apresenta melhor interação com o amido, enquanto a R972 (modificada) apresenta menor interação com o amido devido aos grupamentos organofílicos presentes em sua superfície. Em um estudo semelhante, Ballard et al. (2001) observaram a modificação nas propriedades de um polímero com a obtenção de material híbrido constituído por nanopartículas de sílica (SiO₂) inseridas em poliimida. Pelos resultados gerados foi concluído que a formação de ligações químicas entre as nanopartículas e determinados grupos terminais da poliimida, confinam o espaço acessível às cadeias poliméricas. Segundo esses pesquisadores, o confinamento espacial das cadeias poliméricas influencia a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações na sua estabilidade térmica, devido à reorganização molecular⁴⁰¹.

Conclusões

A técnica de geração de nanomateriais por solução propiciou a formação de nanomateriais a base de amido com boa dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica.

De acordo com os resultados de RMN obtidos conclui-se que as medidas dos tempos de relaxação elucidaram as mudanças na mobilidade e organização molecular, na matriz de amido, quando da adição de argilas e óxidos de sílicas organicamente modificados e não modificados.

A inserção de nanocargas inorgânicas propiciou um ligeiro aumento na estabilidade térmica deste polímero, sendo este aumento melhor observado com a adição da argila Viscogel B8 nas concentrações de 3 e 5% e com a adição sílica não modificada A200.

As técnicas de caracterização utilizadas foram capazes de entender o comportamento do material produzido.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Mooney, B. P. - *Biochemical Journal*, **418**, p.219 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.12.020>
- Queiroz, A. U. B. & Collares-Queiroz, F. P. - *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.*, **49**, p.65 (2009).
- Zhao, R.; Torley, P. & Halley, P. J. - *J. Mat. Sci.*, **43**, p.3058 (2008). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-2434-8>
- Miranda, R. & Carvalho, A. J. F. - *Polímeros*, **21**, p.353 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000067>
- Rosa, D. S.; Franco, B. L. M. & Calil, M. R. - *Polímeros*, **11**, p.82 (2001). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000300014>
- Avérous, L. - *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.*, **44**, p.231 (2004). http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2_2
- Avérous, L. & Halley, P. J. - *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **3**, p.329 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.135>
- Abatti, L. & Domingues Júnior, N. S. - *Polímeros*, **21**, p.151 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000026>
- Mineo, H.; Morikawa, N.; Ohmi, S.; Ishida, K.; Machida, A.; Kanazawa, T.; Chiji, H.; Fukushima, M. & Noda, T. - *Nutr. Res.*, **30**, p.341 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.nutres.2010.05.003>
- Mali, S. & Grossmann, M. V. E. - *J. Agric. Food Chem.*, **51**, p.7005 (2003). <http://dx.doi.org/10.1021/jf034241c>
- Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Garcia, M. A.; Martino, M. N. & Zaritzky, N. E. - *J. Food Eng.*, **75**, p.453 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.04.031>
- Matta Junior, M. D. M.; Sarmiento, S. B. S.; Sarantópulos, C. I. G. L. & Zocchi, S. S. - *Polímeros*, **21**, p.67 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000011>
- Giannelis, E. P. - *Adv. Mater.*, **8**, p.29 (1996). <http://dx.doi.org/10.1002/adma.19960080104>
- Paul, D. R. & Robeson, L. M. - *Polymer*, **49**, p.3187 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
- Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J. & Youngblood, J. - *Chem. Soc. Rev.*, **40**, p.3941 (2011). <http://dx.doi.org/10.1039/c0cs00108b>
- Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; Oliveira, A. D.; Araújo, H. L. D.; Araújo, K. D. & Barbosa, R. - *Polímeros*, **16**, p.38 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000100010>
- Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; Oliveira, A. D.; Araújo, H. L. D.; Araújo, K. D. & Barbosa, R. - *Polímeros*, **16**, p.257 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000400003>
- Ayres, E. & Oréface, R. L. - *Polímeros*, **17**, p.339 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000400015>
- Morelli, F. C. & Ruvalo Filho, A. - *Polímeros*, **20**, p.121 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000014>
- Crosby, A. J. & Lee, J. Y. - *Polym. Rev.*, **47**, p.217 (2007). <http://dx.doi.org/10.1080/15583720701271278>
- Pavlidou, S. & Paspaspyrides, C. D. - *Progr. Polym. Sci.*, **33**, p.1119 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>
- Famá, L.; Rojo, P. G.; Bernal, C. & Goyanes, S. - *Carbohydr. Polym.*, **87**, p.1989 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.007>
- Chung, Y. L.; Ansari, S.; Estevez, L.; Hayrapetyan, S.; Giannelis, E. P. & Hsi-Mei Lai. - *Carbohydr. Polym.*, **79**, p.391 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.021>
- Kimmich, R.; Fatkullin, C. M. & Fischer, E. - *Magn. Reson. Imaging*, **23**, p.191, (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.mri.2004.11.050>
- Pedroza, O. J. O.; Tavares, M. I. B. & Preto, M. - *Polym. Test.*, **25**, p.246 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-14282011005000023>
- Tavares, M. I. B. & Silva, A. L. B. B. - "Introdução à relaxação magnética nuclear", Virtualbooks (2011).
- Silva, L. P.; Luetkmeyer, L.; Furtado, C. R. G.; Tavares, M. I. B. & Pacheco, E. B. A. V. - *Polym. Test.*, **28**, p.53 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.10.002>

28. Brito, L. M. & Tavares, M. I. B. - *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, p.4508 (2012). <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.6176>
29. Wang, X.; Zhang, X.; Liu, H. & Wang, N. - *Starch/Starke*, **61**, p.489 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/star.200900086>
30. Schlemmer, D.; Angélica, R. S. & Sales, M. J. A. - *Compos. Struct.*, **92**, p.2066 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2009.10.04>
31. Aranda, P. & Ruiz-Hitzky, E. - *Chem. Mat.*, **4**, p.1395 (1992). <http://dx.doi.org/10.1021/cm00024a048>
32. Xidas, P. I. & Triantafyllidis, K. S. - *Eur. Polym. J.*, **46**, p.404 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.11.004>
33. Shen, Z.; Simon, G. P. & Cheng, Y.-B. - *Polymer*, **43**, p.4251 (2010). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00230-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00230-6)
34. Chen, B. & Evans, J. R. G. - *Carbohydr. Polym.*, **61**, p.455 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.06.020>
35. Monteiro, M. S. S. B.; Rodrigues, C. L.; Cucinelli Neto, R. & Tavares, M. I. B. - *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, p.7314, (2012). <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.6431>
36. Tavares, M. I. B.; Nogueira, R. F.; Gil, R. A. S. S.; Preto, M.; Silva, E. O.; Silva, M. B. R. & Miguez, E. - *Polym. Test.*, **26**, p.1100 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.012>
37. Monteiro, M. S. S. B.; Santos, I. C.; Cucinelli Neto, R.; Silva, E. O. & Tavares, M. I. B. - *Mat. Res.*, **15**, p.825 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000121>
38. Ning, W.; Xingxiang, Z.; Na, H. & Shihe, B. - *Carbohydr. Polym.*, **76**, p.68 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.021>
39. Wang, N.; Xingxiang, Z.; Na, H. & Haihui, L. - *J. Compos. Mater.*, **44**, p.27 (2010).
40. Ballard, R. L.; Williams, J. P.; Njus, J. M.; Kiland, B. R. & Soucek, M. D. - *Eur. Polym. J.*, **37**, p.381 (2001).

Enviado: 18/06/12
Reenviado: 02/12/12
Aceito: 17/01/13