

Absorção de Água, Solubilidade em Água, Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Compósitos de Glúten de Milho e Poli(hidroxi-butilato-co-valerato) (PHBV) Reforçados com Fibras de Coco Verde

Elisângela Corradini, Fábio C. Ferreira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Campus Londrina

José A. M. Agnelli
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

José M. Marconcini, Luiz H.C. Mattoso
*Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA),
Embrapa Instrumentação Agropecuária*

Morsyleide F. Rosa
Embrapa Agroindústria Tropical

Resumo: Neste estudo, fibras de coco verde foram incorporadas em uma matriz composta de glúten de milho (GM) e poli(hidroxi-butilato-co-valerato) (PHBV). As composições foram processadas por extrusão, onde o teor máximo de glúten adicionado à matriz para obter misturas com viscosidade suficientemente baixa para o processamento foi de 50% (em peso) em relação ao teor de PHBV. O teor de fibras nos compósitos variou de 5 a 20% por peso em relação ao peso total dos polímeros. Os plastificantes usados foram acetil tributil citrato (ATBC) e glicerol. Os materiais extrudados foram moldados por compressão a quente para obtenção de corpos de prova para a caracterização das propriedades de absorção de água, solubilidade em água, resistência mecânica, além de propriedades termo-dinâmico-mecânicas (DMTA) e morfológicas. Foi observado que as matrizes apresentaram duas transições vítreas (T_g 's) uma para cada componente, indicando que as mesmas são compostas de duas fases (GM) e PHBV. A adição do PHBV ao glúten favoreceu ao aumento da rigidez e houve diminuições significativas na absorção de água e na solubilidade em água, enquanto a presença das fibras provocou, em algumas composições, um aumento no módulo de elasticidade e na resistência à tração.

Palavras-chave: *Biocompósitos, fibras de coco verde, glúten de milho, poli(hidroxi-butilato-co-valerato).*

Water Uptake, Water Solubility, Mechanical and Morphological Properties of Corn Gluten Meal and Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) Composites Reinforced with Green Coconut Fibers

Abstract: Green coconut fibers were added as reinforcement in polymer matrices comprised of corn gluten meal (GM) and PHBV. The composites were processed by extrusion. The maximum gluten content added in the matrix to obtain mixtures with low enough viscosity for the extrusion process was 50% (by weight) in relation to PHBV content. The content of fibers used in the composites varied from 5% to 20% (by weight) of the total polymers weight (GM and PHBV). Glycerol and acetyl tributyl citrate (ATBC) were used as plasticizers. The matrices and composites obtained were molded by heat compression and further characterized. Water absorption at equilibrium and water solubility decreased as the PHBV content increased. The Young's modulus and ultimate tensile strength increased with fiber content in the matrix for some compositions. GM/PHBV matrices exhibited two distinct glass transitions, one for each component, indicating a two-phase system. DMTA results and the morphology of the composites analyzed under the scanning electron suggested that the reinforcing effect of the green coconut fibers in GM/PHBV matrices was not homogeneous.

Keywords: *Composite, green coconut fibers, corn gluten meal, poly (hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate).*

Introdução

O emprego de fibras vegetais e polímeros naturais, para a produção de compósitos poliméricos biodegradáveis, visa um melhor aproveitamento dos recursos renováveis e contribui para amenizar problemas de poluição ambiental, além de fornecer novas

alternativas de grande importância tecnológica para a utilização da biomassa vegetal^[1,2].

Proteínas, tais como o glúten, têm demonstrado elevado potencial para produção de novos materiais plásticos com características biodegradáveis, exibindo

boas propriedades de barreira ao oxigênio^[3,4]. O glúten pode ser extraído de vários cereais, tais como: trigo, milho, centeio e aveia. Particularmente, o glúten de milho (GM) é um subproduto da moagem do milho. O glúten pode ser processado na presença de plastificante, similarmente aos polímeros sintéticos convencionais^[5]. No entanto, o glúten apresenta pobre processabilidade comparado a outros polímeros biodegradáveis^[6]; além disso, a sua baixa resistência mecânica e elevada sensibilidade à umidade são outras características que limitam a sua aplicação^[7,8]. Nesse sentido, algumas pesquisas têm sido realizadas para melhorar as propriedades do glúten, tais como: modificação química^[9], blends com polímeros sintéticos^[10,11], uso de cargas inorgânicas^[12] e uso de fibras vegetais como reforço^[13,14].

Uma alternativa que pode ser bastante promissora é a combinação do GM com poli (hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) e com fibras de coco verde proveniente de resíduos agroindustriais. A adição do PHBV ao glúten pode melhorar suas características de processabilidade e sua resistência mecânica e à umidade. Adicionalmente, o uso de fibras de coco verde à matriz polimérica composta de GM e PHBV pode melhorar as propriedades mecânicas e reduzir custos da composição polimérica.

Neste trabalho, fibras de coco verde foram incorporadas à matriz biodegradável de glúten de milho (GM) e poli (hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV). As propriedades de absorção de água, solubilidade e mecânicas dos compósitos foram investigadas em função do teor de fibra.

Experimental

Materiais

Glúten de milho comercial (GM) doado pela Corn Products do Brasil Ltda; Poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), doado pela Empresa PHB Industrial S.A.; fibras de coco verde, fornecidas pela Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza-CE); glicerol, P.A. e ácido esteárico fornecidos pela Synth Reagentes LTDA; acetil tributil citrato (ATBC) – nome comercial: Scandinol SP-22

foi fornecido pela Scandiflex do Brasil S/A Industrias Químicas.

Composição e processamento da matriz e dos compósitos

As composições de glúten, PHBV e fibras de coco verde são mostradas na Tabela 1. O teor máximo de GM que foi possível incorporar nas misturas com PHBV e com viscosidade suficiente para o processamento em extrusora, foi de 50% e o máximo teor de fibra adicionada à matriz foi de 20%. Os plastificantes usados foram acetil tributil citrato (ATBC) e glicerol. O ATBC e o glicerol são plastificantes específicos para o PHBV e para o glúten, respectivamente. O teor de glicerol foi mantido em 25% em relação a massa do glúten na matriz, e o teor de ATBC foi mantido em 30% em relação ao PHBV. O ácido esteárico foi também utilizado como plastificante para facilitar o processamento dos compósitos, cujo teor foi mantido em 1% em relação à massa total dos polímeros. O teor de fibras de coco verde (CV) variou em 5%, 10% e 20% em relação a massa total dos polímeros (massa seca). As fibras de coco verde foram cortadas em um moinho de facas, conferindo um comprimento médio de 5,0 mm. Os polímeros GM e PHBV na forma de pó, os plastificantes e as fibras de coco foram previamente misturados nas proporções descritas na Tabela 1 para uma melhor homogeneização e posteriormente foram processados em uma extrusora de dupla rosca ZSK 18 (L/D= 40 e D=18mm), marca Coperion, com perfil de temperatura e de rosca previamente definidos. O perfil médio de temperatura nas diferentes zonas de aquecimento foi de 140/145/150/ 150/ 145/140°C e a velocidade da rosca de 200 rpm. As misturas obtidas a partir da extrusão foram moldadas por compressão à quente numa prensa hidráulica com placas de aquecimento com controle de temperatura. Entre as placas foi colocado o molde constituído de três placas de aço inox de dimensões (150 × 120 × 2,5) mm. O material foi transferido para o molde à temperatura de 140°C, permanecendo sem pressão durante dois minutos para que ocorresse sua fusão parcial, sendo em seguida aplicada uma pressão de 5 ton durante 2 minutos.

Tabela 1. Teor percentual do GM e PHBV, teor de fibras de coco verde (CV) e a respectiva nomenclatura para cada composição.

Nomenclatura das composições	Composição percentual da matriz		CV (%)
	GM (%)	PHBV (%)	
GM/PHBV 30/70	30	70	0
GM/PHBV/CV 30/70/5	30	70	5
GM/PHBV/CV 30/70/10	30	70	10
GM/PHBV/CV 30/70/20	30	70	20
GM/PHBV 40/60	40	60	0
GM/PHBV/CV 40/60/5	40	60	5
GM/PHBV/CV 40/60/10	40	60	10
GM/PHBV/CV 40/60/20	40	60	20
GM/PHBV 50/50	50	50	0
GM/PHBV/CV 50/50/5	50	50	5
GM/PHBV/CV 50/50/10	50	50	10
GM/PHBV/CV 50/50/20	50	50	20

Posteriormente o molde foi resfriado até atingir 80°C e, em seguida, o material moldado foi removido do molde.

Caracterização da matriz e dos compósitos

Absorção de água: Os ensaios de absorção de água dos materiais em ambiente com 53% de umidade relativa (U.R.) foram realizados de acordo com a norma ASTM E-104-8^[15]. Amostras de 10,0 mm de diâmetro e espessura de aproximadamente 2,0 mm foram secas a 105°C por 24 horas e posteriormente condicionados em um recipiente hermético com 53% ± 2 de U.R., contendo solução saturadas de Mg(NO₃)₂·6H₂O. As amostras foram pesadas em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio.

Solubilidade em água: Inicialmente três discos de cada amostra do material, com 20,0 mm de diâmetro e espessura de aproximadamente 2,0 mm, foram cortados e submetidos à secagem por 24 horas à 105°C, sendo posteriormente pesados. As amostras foram imersas em 50 mL de água destilada e mantidas sob agitação lenta e constante de 72 rpm, por 24 horas, à temperatura de 25°C em shaker (Marconi-MA-410). Posteriormente as amostras foram retiradas do shaker e secas em estufa por 24 h para determinação da massa seca das mesmas. A solubilidade foi calculada como a relação entre a matéria seca final e a matéria seca inicial.

Ensaio de tração: Os corpos de prova para os ensaios de tração foram confeccionados de acordo com as dimensões especificadas pela norma ASTM D638M, tipo II^[16]. Antes de serem submetidos aos ensaios de tração, os corpos de prova foram condicionados a 52% de umidade relativa durante sete dias. Os ensaios foram realizados numa máquina Instron, modelo 5569, com célula de carga de 5 KN.

Análise termo-dinâmica-mecânica (DMTA): As análises de DMTA foram realizadas em um equipamento Q800 da TA Instruments. As curvas de módulo de armazenamento (Log E') e módulo de amortecimento (tan δ) foram obtidas em função da temperatura, em um intervalo de -60°C até 120°C. Os ensaios foram realizados no modo flexão, com frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 2°C/mim.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura DSM 960/Zeiss. Para realização das análises os corpos de prova dos materiais processados foram fraturados por tração. As amostras foram recobertas com uma fina camada de prata e depois metalizada com ouro usando um "sputter coating" (plasma de argônio da BALZERS), modelo 5CD 50.

Resultados e Discussão

Os valores de absorção no equilíbrio e solubilidade em água para todos os materiais são mostrados na Tabela 2. Observa-se que o aumento do teor de glúten de 30% para 40% e 50% na matriz de GM/PHBV favoreceu o aumento de absorção de água. Isso é explicado pelo fato do glúten ser mais hidrofílico que o PHBV. Estudos realizados anteriormente^[17] mostraram que o glúten apresentou absorção de equilíbrio em torno de 8% em ambiente com 53 ± 2% de U.R. A adição de fibras de coco verde à matriz causou aumento da absorção de água de equilíbrio. Isto ocorre provavelmente devido ao maior caráter hidrofílico da fibra em relação à matriz. Todos os filmes estudados apresentaram-se íntegros após 24 horas de imersão em água. O aumento do teor de PHBV provocou a diminuição da solubilidade em água. Por exemplo, ocorreu diminuição de 65% e 77%, respectivamente, na solubilidade com o aumento do teor de 50% para 60% e 70% de PHBV. O aumento do teor de fibra favoreceu o aumento nos valores de solubilidade, devido provavelmente à fraca adesão das fibras com a matriz GM/PHBV que se soltaram durante a imersão do compósito na água.

Os valores do módulo de elasticidade (E), tensão na ruptura (σ_r) e alongação na ruptura (ϵ_r), calculados a partir das curvas tensão-deformação, foram plotados em função do teor de fibra de coco verde e estão apresentados nas Figuras 1a-c, respectivamente.

Comparando os valores de E, σ_r e ϵ_r obtidos para as matrizes de GM/PHBV, observa-se que o aumento do teor de PHBV de 50% para 60% e 70%, favoreceram aumentos significativos nos valores de E e σ_r e diminuição em ϵ_r . Isso indica que o PHBV favorece a rigidez das composições com glúten. As matrizes de GM/PHBV apresentaram comportamentos mecânicos

Tabela 2. Absorção de água no equilíbrio e solubilidade para as várias composições de GM/PHBV e fibras de coco verde.

GM/PHBV/CV	Absorção de água (%)	Solubilidade (%)
30/70 (matriz)	2,42 ± 0,11	1,31 ± 0,06
30/70/5	2,82 ± 0,12	1,73 ± 0,04
30/70/10	3,20 ± 0,13	1,79 ± 0,09
30/70/20	3,34 ± 0,12	1,64 ± 0,15
40/60 (matriz)	3,88 ± 0,05	2,06 ± 0,01
40/60/5	4,15 ± 0,05	3,03 ± 0,14
40/60/10	4,09 ± 0,03	2,63 ± 0,34
40/60/20	4,31 ± 0,02	4,09 ± 0,27
50/50 (matriz)	4,88 ± 0,22	5,91 ± 0,19
50/50/5	4,60 ± 0,09	6,97 ± 0,50
50/50/10	4,92 ± 0,09	7,86 ± 0,91
50/50/20	5,24 ± 0,03	7,88 ± 0,35

diferentes com a adição de fibra de coco verde. Para a matriz GM/PHBV 30/70, observa-se que os valores de E , σ_r e ϵ_r foram pouco afetados pela presença da fibra de CV. Para a matriz 40/60, a adição de 5% de fibra de coco verde causou diminuição nos valores de E e σ_r

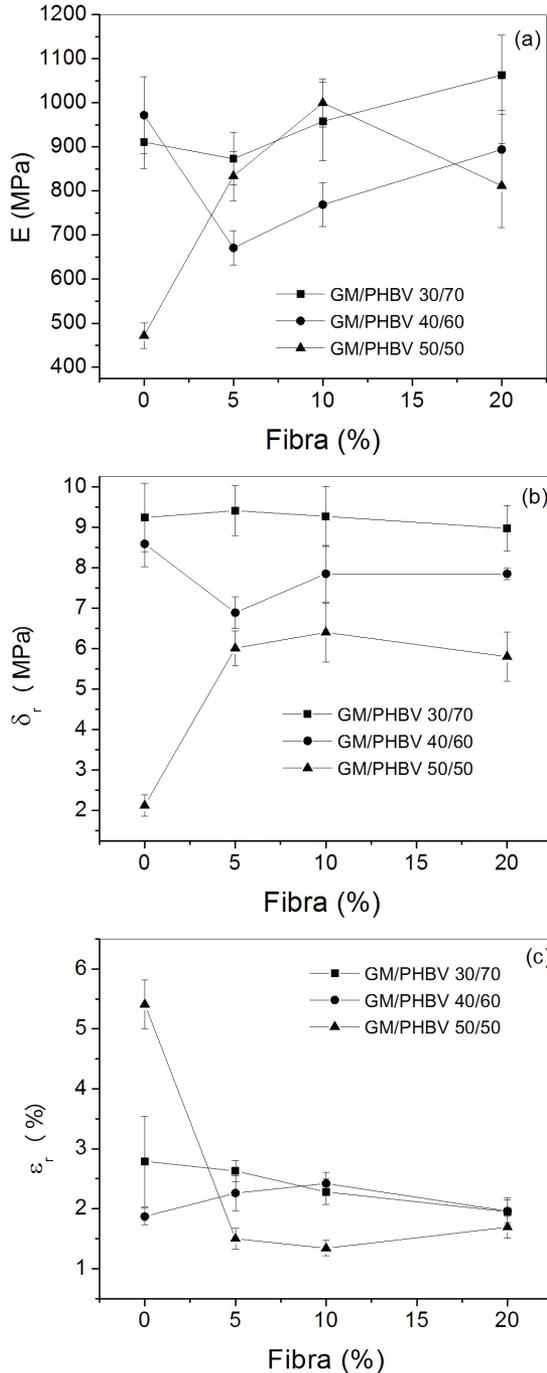


Figura 1. Módulo de elasticidade (E) (a), resistência à tração na ruptura (σ_r) (b) e deformação na ruptura (ϵ_r) (c) em função da composição para as matrizes de GM/PHBV 30/70, 40/60 e 50/50 e para os compósitos com 5%, 10% e 20% de fibra de coco verde (CV).

para teores maiores de fibras, os valores foram menores daqueles obtidos para a matriz 30/70. Para a matriz de 50/50, observa-se um aumento de aproximadamente 80% em relação à matriz nos valores de E e σ_r com a adição de 5% de fibra e para maiores teores, esses valores não foram significativamente alterados. Assim, conclui-se que o efeito de reforço das fibras de CV foi mais efetivo na matriz com maior teor de glúten (50%). Isso deve estar relacionado com as diferenças de interações entre a fibra de CV com os polímeros PHBV e o GM. Como o glúten apresenta um caráter mais hidrofílico que o PHBV, ele provavelmente terá maior interação com as fibras lignocelulósicas que PHBV. Portanto, com o aumento do teor de glúten na matriz estas interações deverão ser favorecidas. Os compósitos de GM e PHBV reforçados com CV apresentaram propriedades mecânicas, (E e σ_r) em algumas composições, maiores que valores obtidos para os compósitos de glúten reforçados com outras fibras naturais, mencionados na literatura^[18,19]. As curvas de DMTA, módulo de armazenamento ($\text{Log } E'$) e amortecimento ($\text{Tan } \delta$) obtidas para o GM e PHBV, e para as matrizes de GM/PHBV 30/70, 40/60 e 50/50, são apresentadas na Figura 2.

As curvas de E' obtidas para as misturas de GM/PHBV apresentam valores maiores que as curvas de $\text{Log } E'$ obtidas para o glúten plastificado, na maior faixa de temperatura. Isso indica que a presença do PHBV favorece a rigidez da mistura, estando, portanto de acordo com os resultados obtidos através dos ensaios de tração. O glúten apresentou dois picos na curva de $\text{tan } \delta$: o primeiro em torno de -49°C , o qual é atribuído a transição vítrea do glicerol ($T_{g_{\text{Glic}}}$) ou domínios ricos em glicerol^[20,21] e o segundo pico, em 82°C devido a transição vítrea do glúten ($T_{g_{\text{GM}}}$), a qual depende do tipo e teor de plastificante usado. O PHBV plastificado apresentou um pico abaixo da temperatura ambiente que coincide com aquele observado para o GM e outro pico em torno de 12°C , o qual é devido a sua transição vítrea ($T_{g_{\text{PHBV}}}$). As curvas $\text{tan } \delta$ obtidas para as matrizes de GM/PHBV 30/70, 40/60 e 50/50, exibiram três picos: o primeiro

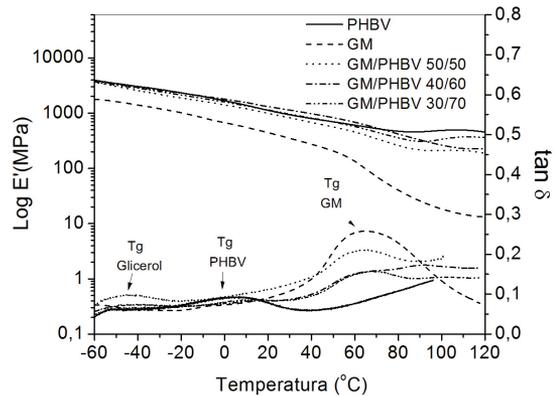


Figura 2. Curvas DMTA, módulo de armazenamento ($\text{Log } E'$) e amortecimento ($\text{Tan } \delta$) obtidas para o PHBV plastificado com ATBC, glúten (GM) plastificado com glicerol e para as matrizes de GM/PHBV 30/70, 40/60 e 50/50.

pico abaixo da temperatura ambiente devido ao glicerol, o segundo e o terceiro picos correspondem às Tg's dos respectivos polímeros. A presença de duas transições ($T_{g_{PHBV}}$ e $T_{g_{GM}}$) indica que as matrizes de glúten/PHBV são imiscíveis nas composições estudadas (Tabela 3). No caso da matriz 50/50, a transição referente ao PHBV não está nítida devido a alta rigidez do PHBV que impede a mobilidade da fase amorfa do polímero.

O efeito das fibras no comportamento dinâmico-mecânico é mostrado na Figura 3 (CV) através das curvas de armazenamento ($\text{Log } E'$) e amortecimento ($\tan \delta$) em função da temperatura para a matriz de GM/PHBV 50/50 e para os compósitos com 5%, 10% e 20% de fibra de coco verde. O módulo de armazenamento ($\text{Log } E'$) aumentou com a adição de fibras na matriz, indicando que a sua presença aumentou a rigidez da matriz. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos em ensaios de tração descritos anteriormente. Observa-se também uma diminuição da magnitude do $\tan \delta$ após a adição de fibra, o que sugere a existência de alguma adesão interfacial entre

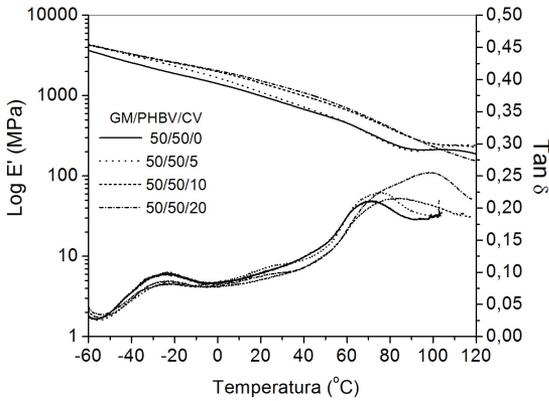


Figura 3. Curvas DMTA, módulo de armazenamento ($\text{Log } E'$) e amortecimento ($\text{Tan } \delta$) obtidas para a matriz de glúten/PHBV 50/50 e para os compósitos com 5%, 10% e 20% de fibra de coco verde (CV).

as fibras e a matriz. A razão para este comportamento pode ser atribuído à mobilidade limitada das cadeias poliméricas devido às interações entre fibra e a fase do GM fazendo com que haja diminuição no factor de amortecimento. Averous et al.^[22] também observaram um fenômeno semelhante em compósitos à base de amido/celulose.

Os valores de Tg determinados a partir das curvas de $\tan \delta$, para as matrizes de GM/PHBV 30/70, 40/60 e 50/50 e para os compósitos com 5%, 10% e 20% de fibra de coco verde (CV) são mostrados na Tabela 3. Observa-se que para a composição que para as composições com GM/PHBV 50/50, a adição da fibra, provocou uma maior variação acentuada nos valores das Tg's do GM nos compósitos, enquanto que os valores de Tg's do PHBV não variaram significativamente, isto indica que as fibras de CV apresentam maior interação com a fase de GM que a fase constituída de PHBV.

Na Figura 4 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV das superfícies fraturadas das matrizes de GM/PHBV 30/70, 40/60, 50/50 e dos compósitos com 20% de fibra.

Observa-se algumas falhas nas superfícies das matrizes, as quais indicam baixa interação entre os polímeros. Observa-se também que a matriz GM/PHBV 70/30 e 60/40 apresentaram superfícies mais lisas em comparação com a superfície exibida para a matriz 50/50. Isto indica que o aumento da quantidade de PHBV provocou o aumento da rigidez das composições GM/PHBV, o que esta de acordo com os valores de E obtidos nos testes de tração. Para todos os compósitos (50/50/20, 30/70/20 e 40/60/20) nota-se que a interface entre a fibra e as matrizes apresenta pequenas falhas e algumas trincas. Provavelmente, as fibras de coco verde não apresentaram uma interação homogênea na matriz, já que a matriz é constituída de duas fases distintas, a fase do glúten (mais hidrofílica) e a fase do PHBV (fase menos hidrofílica). Verificou-se em estudos anteriores que o glúten plastificado com glicerol^[19] apresentou boa interação com fibras lignocelulósicas de

Tabela 3. Temperatura de transição vítrea (T_g) determinada a partir das curvas de $\tan \delta$, para as matrizes de GM/PHBV 30/70, 40/60 e 50/50 e para os compósitos com 5%, 10% e 20% de fibra de coco verde (CV).

Composição	1º Pico	2º Pico	3º Pico
	$\tan \delta$	$\tan \delta$	$\tan \delta$
GM/PHBV/CV	$T_{g_{GM}}$	$T_{g_{PHBV}}$	$T_{g_{GM}}$
30/70 (matriz)	-51	14	86
30/70/5	-51	15	89
30/70/10	-51	14	86
30/70/20	-53	15	88
40/60 (matriz)	-51	14	86
40/60/5	-62	16	93
40/60/10	-60	14	89
40/60/20	-61	16	96
50/50 (matriz)	-51	-	81
50/50/5	-51	16	86
50/50/10	-51	-	96
50/50/20	-51	12	115

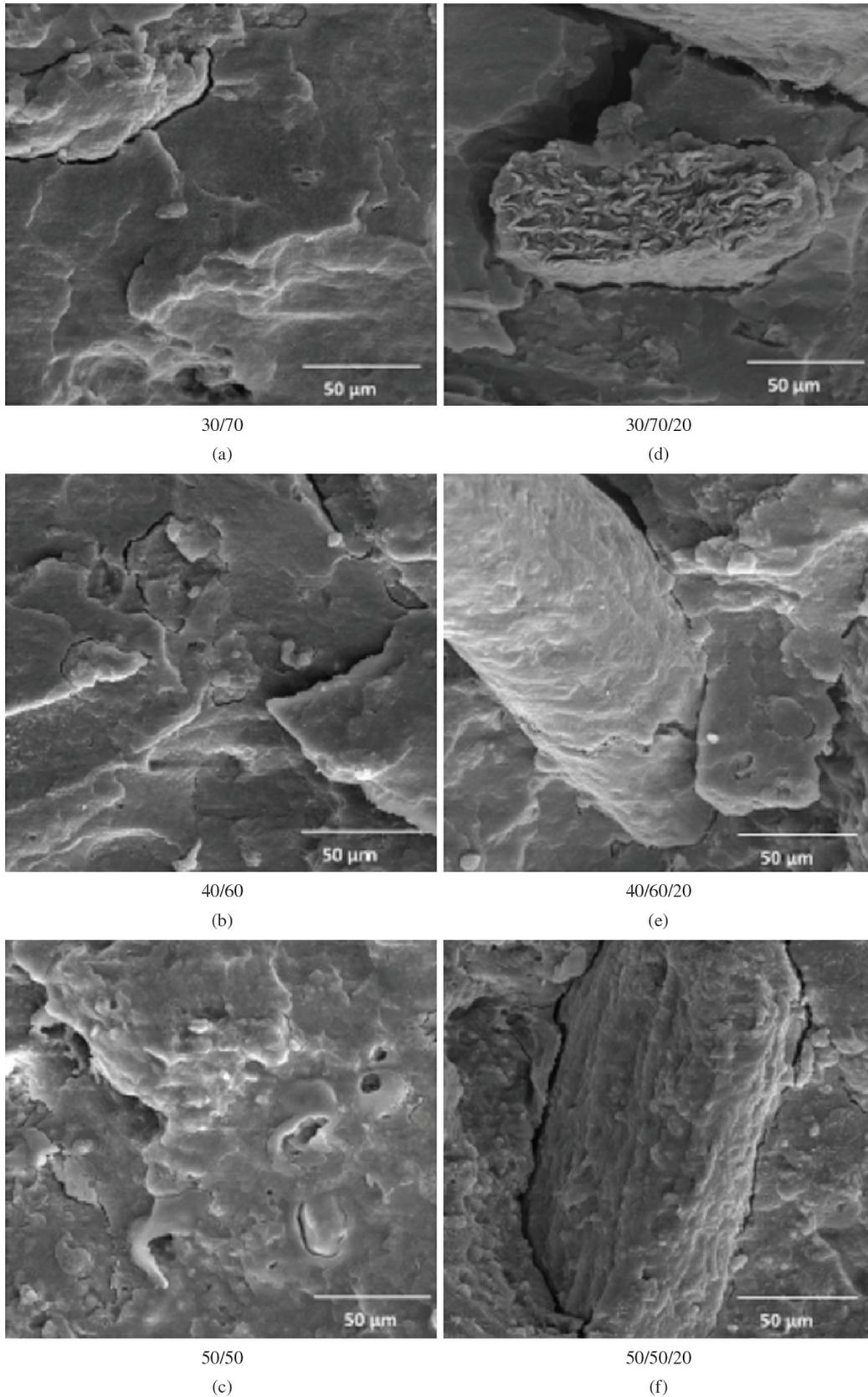


Figura 4. Micrografias obtidas por MEV das superfícies fraturadas por tração para as matrizes de GM/PHBV 30/70 (a), 40/60 (b), 50/50 (c) e para os compósitos com 20% de fibras de coco verde (d-f).

coco maduro, sisal e juta. Assim provavelmente, as fibras de CV terão maior adesão com a fase constituída de glúten que a fase de PHBV.

Conclusões

Os resultados obtidos, além de interessantes, mostraram a viabilidade da utilização do glúten com PHBV e fibras de coco verde para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis pela técnica de extrusão. As matrizes de GM/PHBV são imiscíveis nas composições estudadas. A adição do PHBV ao GM favoreceu o aumento da rigidez e diminuição significativa na absorção de água e na solubilidade em água. A presença das fibras provocou, em algumas composições, um aumento no módulo de elasticidade e na resistência à tração, e também um pequeno aumento da absorção de água em relação às matrizes de GM e PHBV. Os resultados obtidos por DMTA e MEV sugeriram que o efeito de reforço das fibras de coco verde não foi homogêneo na matriz de GM/PHBV. Uma alternativa para melhorar a adesão entre a matriz de GM/PHBV e as fibras de coco verde seria a introdução de um compatibilizante, tal como ácido cítrico.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Corn Product do Brasil e à PHB Industrial S.A. pela doação das amostras de glúten de milho e PHBV, respectivamente. Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Referências Bibliográficas

1. Wahit, M. U.; Akos, N. I. & Laftah, W. A. - Polym. Composites, **31**, p.1525 (2010).
2. Reddy, N. & Yang, Y. - Polym. Int., **60**, p.711 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.3014>
3. Zhang, M.; Cheryll, A.; Rheitmeier, A.; Hammond, E. & Myers, D. - Cereal Chem., **74**, p.594 (1997). <http://dx.doi.org/10.1094/CCHEM.1997.74.5.594>
4. Cuq, B.; Gontard, N. & Guilbert, S. - Cereal Chem., **75**, p.1 (1998). <http://dx.doi.org/10.1094/CCHEM.1998.75.1.1>
5. Wretfors, C.; Cho, S-W.; Hedenqvist, M.; Marttila, S.; Nimmermark, S. & Johansson, E. - J. Polym. Environ., **17**, p.259 (2009). <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-009-0147-6>
6. Wu, Q.; Sakabe, H.; & Seiichiro, I. - Ind. Eng. Chem. Res., **42**, p.6765 (2003). <http://dx.doi.org/10.1021/ie0303045>
7. Irissin-Mangata, J.; Bauduin, G.; Boutevin, B. & Gontard, N. - Eur. Polym. J., **37**, p.1533 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00039-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00039-8)
8. Lagrain, B.; Goderis, B.; Brijs, K. & Delcour, J. A. - Biomacromolecules, **11**, p.533 (2011). PMID:20141101. <http://dx.doi.org/10.1021/bm100008p>
9. Demirgoz, D.; Elvira, C.; Mano, J. F.; Cunha, A. M.; Piskin, E. & Reis, R. L. - Polym. Degrad. Stabil., **70**, p.61 (2000).
10. Thakore, M.; Desai, S.; Sarawade, B. D. & Devi, S. - Eur. Polym. J., **37**, p.151 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00086-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00086-0)
11. Finkenstadt, V. L.; Mohamed, A. A.; Biresaw, G. & Willett, J. L. - Appl. Polym. Sci., **110**, p.2218 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/app.28446>
12. Song, Y. H.; Zheng, Q.; & Zhou, W. C. - Sci. China. Ser. B: Chem., **52**, p.257 (2009).
13. Bhatnagar, A. & Sain, M. - J. Reinf. Plast. Comp., **24**, p.1259 (2005). <http://dx.doi.org/10.1177/0731684405049864>
14. Muensri, P.; Kunanopparat, T.; Menut, P. & Siritwattanayotin, S. - Compos. Part. A-Appl. S., **42**, p.173 (2011).
15. American Society for Testing and Materials. - "E-104: Standard practice for maintaining constant humidity by means of aqueous solutions", ASTM, Filadélfia (1991).
16. American Society for Testing and Materials. - "D-638M: Standard Test Method for Tensile properties of Plastics", ASTM, Filadélfia (1996).
17. Corradini, E.; Marconcini, J. M.; Agnelli, J. A. M. & Mattoso, L. H. C. - Carbohydr. Polym., **83**, p.959 (2011) <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.004>
18. Corradini, E.; Agnelli, J. A. M.; Moraes, L. C. & Mattoso, L. H. C. - Polímeros, **18**, p.352 (2008).
19. Corradini, E.; Imam, S. H.; Agnelli, J. A. M. & Mattoso, L. H. C. - J. Polym. Environ., **17**, p.1(2009) <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-009-0115-1>
20. Averous, L.; Fauconnier, N.; Moro, L. & Fringant, C. - J. Appl. Polym. Sci., **6**, p.1117 (2000). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000516\)76:7<1117::AID-APP16>3.0.CO;2-W](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000516)76:7<1117::AID-APP16>3.0.CO;2-W)
21. Lourdin, D.; Bizot, H. & Colonna, P. - J. Appl. Polym. Sci., **64**, p.1047 (1997). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970222\)63:8<1047::AID-APP11>3.0.CO;2-3](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970222)63:8<1047::AID-APP11>3.0.CO;2-3)
22. Averous, L.; Fringant, C. & Moro, L. - Polymer, **42**, p.6565 (2001).

Enviado: 19/07/12
Reenviado: 24/03/13
Aceito: 28/03/13