INFLUENCIA DEL TIPO DE ALMIDÓN EMPLEADO COMO MATRIZ EN LAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE NANOCOMPUESTOS BIODEGRADABLES

Nancy Lis García [1,2], Laura Ribba [1], Alain Dufresne [3], Mirta Aranguren [4], Silvia Goyanes [1]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 903-909

INFLUENCIA DEL TIPO DE ALMIDÓN EMPLEADO COMO MATRIZ EN LAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE NANOCOMPUESTOS BIODEGRADABLES

Nancy Lis García [1,2], Laura Ribba [1], Alain Dufresne [3], Mirta Aranguren [4], Silvia Goyanes [1]*

1: Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, Dep. De Física, FCEN - UBA.
Ciudad Universitaria, C1428EGA, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
2: Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Buenos Aires, Argentina
3 : Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble (EFPG-INPG),
BP 65, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France
4: INTEMA, Av. Juan B. Justo 4302 7608FDQ, Mar del Plata, Argentina

** E-mail: sgoyanes@df.uba.ar*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se fabricaron nanocompuestos biodegradables empleando como carga nanopartículas de almidón obtenidas mediante hidrólisis acida de almidón de maíz Waxy. Como material matriz se utilizaron dos tipos de almidón: almidón de maíz tipo "Waxy" (99% amilopectina) y almidón de mandioca (28% de amilosa, 72% amilopectina). Ambos compuestos presentaron incrementos importantes en los valores del módulo de almacenamiento respecto de los materiales matriz. Una concentración de 2.5% en peso de nanocristales, condujo a un aumento del 572% para el Waxy y del 380% para la mandioca. En cambio, una mejora en la permeabilidad de un 40% fue observada en el compuesto a base de almidón de mandioca con respecto a su matriz mientras que en el caso del Waxy la permeabilidad del compuesto empeora significativamente. La superficie de fractura de los compuestos muestra que, mientras en la matriz de mandioca las nanopartículas parecen estar bien distribuidas en el caso de la matriz de Waxy la incorporación de nanopartículas conduce a una estructura del tipo fibrilar debida, probablemente, a asociaciones de cadenas de amilopectina y/o aglomerados de nanopartículas.

Palabras Claves: *Biofilms, Nanocompuestos, Nanocristales, Almidón*

Abstract

New nanocomposites were prepared using starch nanoparticles prepared by acid hydrolysis of waxy maize starch granules as the reinforcing phase. Cassava starch (28% de amylose, 72% amylopectin) or waxy maize starch (99% amylopectin) plasticized with glycerol were used as matrix. Both composites have shown important increases in the storage modulus value compared to that of the matrix. The incorporation of starch nanoparticles in a concentration as small as 2.5 wt% lead to increase the rubbery storage modulus in a 572 % for waxy and 380% for cassava starch. However, while the Cassava starch nanocomposite showed significant improvement in its water vapour permeability (decreasing by a factor of 40%), in the composite with Waxy starch as matrix the permeability increased significantly. The evaluation of the surfaces obtained by cryogenic fracture of the composites suggested that the nanoparticles are well dispersed, in the case of the Cassava nanocomposite, while in the case of the Waxy composite, the addition of nanoparticles lead to structures formed by agglomerates of "nano-fibers", probably due to associations of chains of amylopectin and/or agglomerates of nanoparticles..

Keywords*: Biofilms, Nanocomposites, Nanocrystals, Starch*

1. INTRODUCCION

Desde hace algunos años hay un interés creciente por la utilización de biopolímeros en aplicaciones para las cuales se utilizaban tradicionalmente polímeros sintéticos. En este contexto, el almidón como material termoplástico es una alternativa viable, ya que se trata de una materia prima económica, abundante, renovable y biodegradable [1,2].

Las propiedades funcionales de los recubrimientos

biodegradables en particular, de las películas de almidón están fuertemente influenciadas por parámetros como su composición, proceso de fabricación, y / o secado [3].

Pruebas preliminares sobre la utilización de nanopartículas de almidón como nanorefuerzo en aplicaciones de nanocompuestos con matriz de caucho natural [4-5] mostraron incrementos importantes en las propiedades mecánicas en particular en los módulos elásticos.

Para obtener un material de embalaje competitivo, el almidón debe asociarse a un material también de bajo costo y preferentemente de origen natural. En este contexto se lo ha combinado con diferentes polímeros y materiales de refuerzo. En particular hay varios trabajos en la literatura que estudian el comportamiento de compuestos de almidón Waxy y nanopartículas de almidón, sin embargo no hay antecedentes del empleo de este tipo de nanopartículas en almidón de mandioca ni tampoco dentro de nuestro conocimiento hay antecedentes de la influencia del agregado de las nanopartículas en las propiedades de permeación del material matriz (ya sea almidón de maíz Waxy o Mandioca).

El almidón, esta compuesto por dos variedades de polímeros: la amilosa y la amilopectina. La amilosa esta formada por largas cadenas lineales y tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno, y es por tanto lipofílico, mientras que los grupos hidroxilo están situados en el exterior de la hélice. La mayoría de los almidones contienen alrededor del 25% de amilosa. La amilopectina se diferencia de la amilosa en que contiene ramificaciones que le dan una forma molecular similar a la de un árbol; las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) localizadas cada 15-25 unidades lineales de glucosa. La amilopectina constituye alrededor del 75% de los almidones más comunes. Algunos almidones están constituidos exclusivamente por amilopectina y son conocidos como céreos o tipo Waxy. Puesto que la cristalinidad es producida por el ordenamiento de las cadenas de amilopectina, los gránulos de almidón céreo tienen alto grado de cristalinidad. La disposición radial y ordenada de las moléculas de almidón en un gránulo resulta evidente al observar la cruz de polarización (cruz de Malta) en un microscopio de polarización cuando se colocan los polarizadores a 90° entre sí.

El almidón rico en amilopectina, puede utilizarse como materia prima para elaborar nanopartículas monocristalinas. Para ello es necesaria una solución ácida que disuelva las regiones desordenadas de modo que, los residuos insolubles en agua que son altamente cristalinos, puedan convertirse en una suspensión estable de nanopartículas. Las nanopartículas resultantes son rígidas y de tamaño submicrométrico, los que permiten formular "nanocompuestos".

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la influencia del tipo de almidón empleado como material matriz en las propiedades finales de nanocompuestos de almidón reforzados con nanopartículas de almidón Waxy.

2. MATERIALES Y CARACTERIZACIONES

2.1 Matriz de almidón

El almidón de mandioca (Bernesa S.A., Buenos Aires, Argentina) tiene una composición de 72 p/p.% de amilopectina y 28 p/p. % de amilosa. El almidón de maíz tipo Waxy (Roquette S.A., Lestrem, France) contiene 99 p/p. % de amilopectina. El plastificante utilizado fue glicerol (Baker, pureza 99.9 p/p.%)

2.2 Nanocristales de almidón de maíz Waxy

Los nanocristales fueron obtenidos por la hidrólisis acida de 36.725 g del almidón de maíz Waxy en 250 ml de acido sulfúrico (H_2SO_4) 3.16 M a 40 °C y agitación constante (100 rpm) durante 5 días. Posteriormente los cristales fueron lavados y separados en agua destilada con sucesivas destilaciones hasta pH neutro. Luego se almacenaron a 4°C con algunas gotas de cloroformo. Las características morfológicas de las nanopartículas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

2.3 Obtención de Films

La matriz de almidón termoplástico y compuestos fueron obtenidos por casteo, mezclando almidón de mandioca o maíz con glicerol (plastificante) y agua destilada. Se mezclaron 15 g de almidón y agua (2:1 en peso) y ésta mezcla se dispersó en 185 g de agua destilada. La mezcla fue calentada hasta su temperatura de gelatinización ~70°C y se desgasificó el gel durante 30 min mediante vacío con una bomba mecánica. En el caso de los

compuestos, es en este punto donde se agrega la suspensión de nanocristales en la cantidad deseada (2.5 p/p.% relativo a la masa total de almidón, plastificante y nanocristales). Luego de esto, la mezcla se agitó de nuevo durante 10 min. a 250 rpm y se terminó de desgasificar por una hora más. Finalmente, la mezcla se volcó en cápsulas de Petri, se curó en un horno a 50°C por 24 horas, para obtener films de entre 300-400 μm de espesor. Las matrices y compuestos fueron almacenados a 43% de humedad relativa (RH) (K_2CO_3 solución saturada) durante dos semanas antes de su caracterización.

2.4 Análisis Mecánico Dinámico

El análisis mecánico dinámico de los films (matrices y compuestos) fue realizado usando un analizador térmico mecánico (DMTA IV) Rheometric Scientific en modo Tensión Rectangular a 1 Hz, en el intervalo de temperatura entre -120 y 70 °C, con una rampa de calentamiento de 2° C/min. Las dimensiones de las muestras fueron de 25 mm x 9 mm x 0.4 mm y fueron sometidas a una deformación cíclica más baja que 0.04%. Esos valores de deformación fueron lo suficientemente bajos como para asegurar que la respuesta mecánica estuviera en el rango visco elástico lineal. El set up fue usado para determinar el módulo de almacenamiento E', el modulo de perdida E''y el radio entre esos dos parámetros, $tan\ \delta$ = E"/E'.

2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (FE-SEM)

La Microscopia electrónica de barrido, fue realizada con un Microscopio SEM con Field Emission Gun (FEG) Zeiss DSM982 GEMINI para examinar la morfología de las nanopartículas de almidón (previamente liofilizadas y rociadas sobre un papel conductivo). También se utilizó para el estudio de las superficies de fractura criogénica de los films. En el último caso las muestras fueron cubiertas por una capa fina de oro antes del análisis.

2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías de transmisión electrónica de los nanocristales de almidón fueron tomadas con un microscopio EM 301 Philips con una aceleración de voltaje de 60 kV. Una pequeña cantidad de suspensión de nanocristales diluída fue sonicada durante 10 minutos. Luego de la sonicación, una gota de la suspensión de nanocristales fue depositada sobre una grilla recubierta en carbono y se tiñó con una solución acuosa la 2% de acetato de uranilo, durante 1 min. El exceso de líquido se secó con papel de filtro y luego se secó antes de la observación de la muestra.

2.7 Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

El análisis de permeabilidad al vapor de agua fue realizado siguiendo las normas ASTM E96-00 [6]. Los films fueron condicionados durante dos semanas en desecadores a 25 C y 43% humedad relativa (equilibrio alcanzado con solución saturada de K2CO3) antes de ser analizados. Cada film fue sellado y expuesto a través de un orificio de 21.85 mm abierto de una celda de permeación. La celda fue colocada en un desecador a 25°C con un gradiente de 58%RH. El gradiente se logra colocando dentro de la celda sílica gel previamente activada a 200°C y en el desecador fuera de la celda, una solución saturada de Bromuro de sodio (58% RH). El transporte de vapor de agua fue determinado a partir de la ganancia en peso de la celda de permeación. Luego de alcanzadas las condiciones estacionarias (2horas aprox.), las medidas de los pesos fueron hechas cada 24 horas hasta que no se observaron diferencias significativas en la milésima de gramo y graficadas en función del tiempo durante 10 días. La pendiente de cada línea fue calculada por regresión linear (r^2 >0,99) y la velocidad de la trasferencia de vapor de agua (WVT, $g.h^{-1}.m^{-2}$) fue determinada de la pendiente de la recta ($g.h^{-1}$) dividida por el área de la celda (m^2). El espesor de cada film fue medido con un microscopio en 6 puntos distintos sobre el film luego del ensayo. Las medidas fueron hechas por triplicado.

El WVP fue calculado como:

$$WVP = (WVT / S (R1-R2)) \times T \quad (1)$$

Donde S es la presión de vapor saturada a 25°C, R1 es la humedad relativa en el desecador, R2 es la humedad relativa en la celda de permeación y T es el espesor del film.

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Morfología de las nanopartículas de almidón de maíz Waxy

La Figura 1a muestra una micrografía TEM de nanopartículas de almidón de maíz waxy. El TEM fue realizado a partir de una gota de la suspensión de nanocristales en agua.

Como puede verse los nanocristales tienen un tamaño aproximado de 50 nm y forman agregados

de entre 1-5 μm, presentando características morfológicas muy similares a las previamente reportadas por Angellier *et al* . [7] o las recientemente presentadas por Chen *et al.* [8] presentes en el almidón de leguminosas.

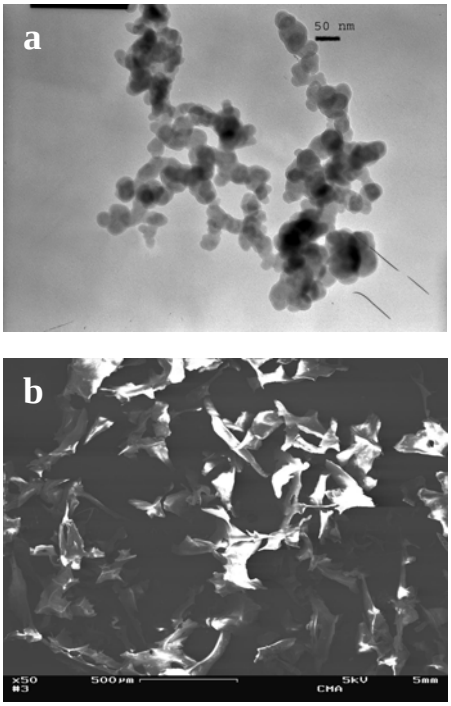


Figura 1. Caracterización morfológica de nanocristales: a) TEM; b) FE-SEM de nanopartículas liofilizadas

La figura 1b muestra una micrografía FE-SEM de las partículas de almidón liofilizadas, donde se observa una formación de agregados en forma laminar con una gran área especifica muy similar a las reportadas por Thielemans *et al.* [9]. La existencia de agregados de estos nanocristales sugiere la presencia de un gran número de OH por nanocristal individual, lo cual está fuertemente asociado a los puentes de hidrógeno.

3.2 Análisis mecánico dinámico:

La figura 2 muestra la respuesta mecánico-dinámica del material matriz y compuesto para el caso de matriz de almidón de mandioca (a) y para el de matriz almidón de maíz tipo Waxy (b).

De acuerdo a la literatura el sistema almidón-glicerol es un sistema parcialmente miscible, en el cual se observan dos fases, una rica en glicerol, cuya relajación aparece alrededor de los –60°C y otra rica en almidón, que aparece a altas temperaturas. (Curvelo *et al*. [10]; Da Roz *et al*. [11]).

Una comparación de la respuesta a baja temperatura de los dos materiales empleados como matrices sugiere que el glicerol está mejor disperso en la mandioca que en el Waxy ya que el pico de relajación asociado a la fase rica en glicerol se encuentra a mayores temperaturas en la mandioca que en el Waxy. Este efecto esta reportado en la tabla 1.

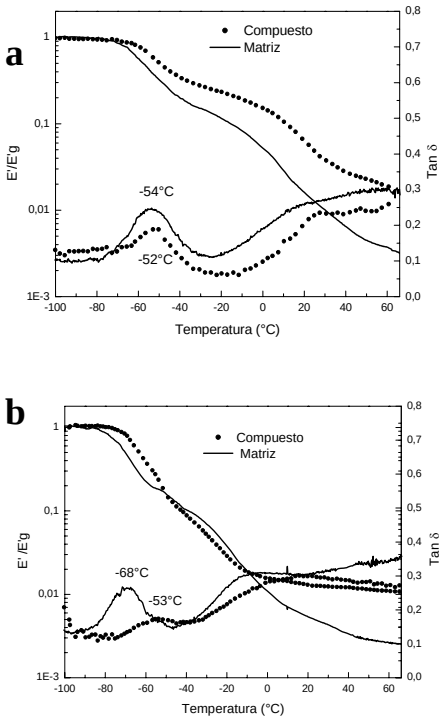


Figura: 2. Evolución del módulo de almacenamiento relativo (E'/E'g), donde E'g es el módulo en estado vítreo) y la tangente de pérdida (tanδ) con la temperatura (a) Matriz Mandioca, (b) Matriz Waxy.

En los compuestos (líneas punteadas) dos picos son observados en tanδ : en el de almidón de mandioca, el primer pico aparece alrededor de –60°C y otro más ancho y de baja intensidad entre –20°C y 60ºC; en el de almidón Waxy el primer pico aparece a –53 °C y el segundo entre –40 y 60°C.

Nótese que el agregado de nanocristales en la matriz de mandioca no produce fuertes modificaciones en la relajación asociada a la fase rica en glicerol, observándose solo una pequeña disminución en la altura y un leve ensanchamiento. En cambio, en el caso del compuesto con Waxy, dicha relajación se ensancha mucho y se desplaza fuertemente hacia mayores temperaturas, respecto de su matriz (de -62°C a -53°C). Este resultado está indicando dos efectos: a) la presencia de una amplia distribución de mecanismos de fricción asociados a la presencia

de partículas, nanoagregados, y a la interacción de los mismos con el glicerol; b) el glicerol parece ser más afín a las nanopartículas que a la matriz y por eso éste mecanismo produce el corrimiento en el pico tanδ a altas temperaturas.

Por otro lado, el agregado de nanocristales produce importantes mejoras en el módulo de almacenamiento. Como puede verse en la Figura 2, en el caso del almidón de mandioca el módulo de almacenamiento a 50°C pasa de $3.80x10^7$ Pa para la matriz a $1.47x10^8$ Pa para el compuesto, lo que corresponde a un aumento del 386%. A su vez, en el almidón de maíz tipo Waxy el módulo de almacenamiento a 50°C pasa de $7.34x10^6$ Pa para la matriz a $4.2x10^7$ Pa para el compuesto, correspondiendo a un aumento del 572%.

Esta modificación es sumamente favorable a la hora de aplicar este material en la industria de los envases. Sin embargo, desde éste punto de vista, la otra propiedad fundamental a evaluar es la permeabilidad al vapor de agua (WVP), que se discute en la sección a continuación.

Tabla 1. Características de las matrices y compuestos obtenidos en el Análisis Mecánico Dinámico

Matriz/ Compuesto	*T° (°C) Trans. Rica en glicerol*	*E' en 50°C (MPa)*	*Tanδ Trans. Rica en glicerol*
Mandioca	-54	38	0,245
Maíz Waxy	-68	7,33	0,26
Mandioca con nanocristales	-52	147	0,188
Maíz Waxy con nanocristales	-53	42	0,17

3.3 Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Los valores de permeabilidad para las matrices y compuestos son reportados en la tabla 2.

En el caso del compuesto con matriz Waxy, la WVP es mayor que para el material matriz mientras que cuando se le agregan nanopartículas a la matriz de mandioca, la WVP disminuye en casi un 40%.

En el caso del compuesto con mandioca este efecto es asociado al fenómeno del camino tortuoso que debe seguir el vapor que difunde, como fue planteado por Matayabas y Turner [12].

La presencia de nanocristales crea un camino difícil para la difusión de las moléculas de agua a través del film a pesar de la baja concentración de carga. Esta alta eficiencia se atribuye a su tamaño nanométrico.

En el caso del almidón de maíz esta importante diferencia en los valores de permeabilidad podría entenderse a partir del estudio morfológico de las superficies de fractura criogénica que se presenta a continuación.

Tabla 2. Permeabilidad al vapor de agua de las matrices y compuestos

Matriz/ Compuesto	*WVP $*10^{-10}$ (g/seg.m.Pa) 0/58% RH*
Matriz de Mandioca	4,5 ± 0,6
Compuesto Mandioca-nanocristales	2,7 ± 0,7
Matriz de Waxy	3,8 ± 0,3
Compuesto Waxy-nanocristales	6,8 ± 0,1

3.4 Caracterización Morfológica por SEM

Las figuras 3 a y b muestran las micrografías de superficies de fractura criogénica de los films de almidón de mandioca y de maíz Waxy.

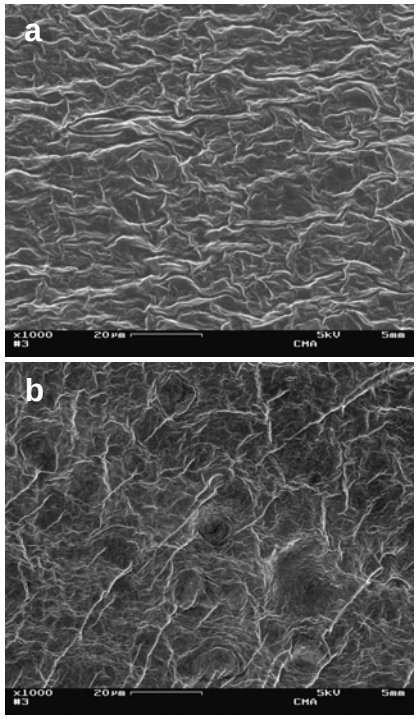


Figura 3. Micrografías de superficie de fractura de a) Matriz Mandioca b) Matriz maíz Waxy

En esta figura, el almidón de mandioca muestra una extensiva zona rugosa mientras que en el Waxy la superficie de fractura es muy similar a la de mandioca presentando además zonas alternadas de aspecto liso, de forma circular. Las zonas rugosas tienen que ver con la naturaleza heterogénea de la muestra asociado con un material compuesto que presenta fases ricas en glicerol y en almidón.

Las zonas lisas generalmente estan asociadas con un material homogéneo [11, 13]. Las Fig. 4 (a-d) muestran una comparación de las micrografías FE-SEM de la superficie de fractura criogénica de los materiales compuestos estudiados.

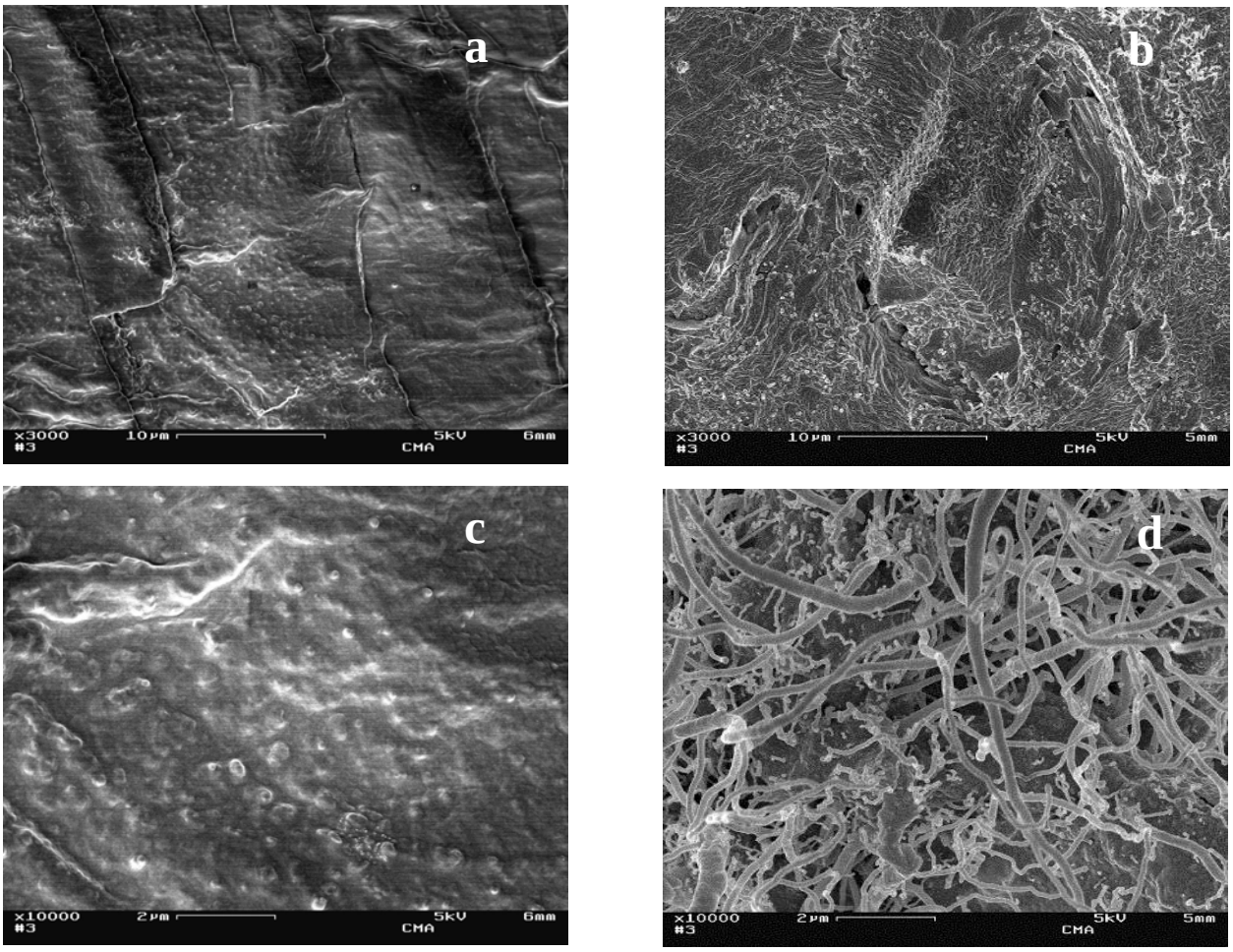


Figura 4. Micrografías de superficies de fractura criogénica: a y c: Material compuesto de almidón de mandioca, b y d: Material compuesto de almidón tipo Waxy.

Nótese que en el caso de compuesto de matriz Waxy, a diferencia de lo que ocurre con la matriz de mandioca, se observan estructuras fibrilares de tamaño nanométrico, que podrían describirse como "nanohilos de almidón". Como puede verse en la micrografía "b" estos aparecen en todo el compuesto por lo que no pueden asociarse simplemente al agregado de las nanopartículas sino que parece resultar del efecto de la inclusión de las nanopartículas en el material matriz.

En función de los resultados de DMTA una explicación tentativa del efecto es la siguiente: las nanopartículas de almidón son mas afines al glicerol que las cadenas de amilopectina del material matriz, por lo tanto cuando se incorporan las nanopartículas el glicerol se une a ellas, a través de interacciones puente de hidrogeno, dejando a las cadenas de amilopectina sin el plastificante por lo que estas tienden a unirse entre si formando "nanohilos". En cambio en el caso de la matriz de almidón de mandioca, este contiene un 28 % de amilosa y de acuerdo a la literatura el glicerol tiene altas

posibilidades de colocarse dentro de las hélices de la amilosa [14,15]. Debido a que los nanocristales son más afines al glicerol estos quedarían atrapados dentro de las hélices de amilosa y por lo tanto bien dispersos y sin alterar demasiado las características de la superficie fractura, dado que en el material matriz el glicerol podría, al igual que en el compuesto estar colocado dentro de las hélices. Esta explicación, basada en las imágenes obtenidas a partir de FE-SEM, requiere de más estudios antes de poder ser confirmada. Sin embargo, la existencia de los "nanohilos" podría explicar la mayor permeación de agua en los compuestos de almidón waxy, resultados presentados en la Tabla 2.

4 CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanocompuestos que incorporan nanopartículas, preparadas por hidrólisis ácida de

almidón Waxy, como refuerzos en matrices de almidón de mandioca y de almidón de maíz Waxy plastificadas ambas con glicerol.

Los compuestos de almidón de mandioca resultaron excelentes desde el punto de vista de su posible aplicación como materiales para envases dado que mostraron fuertes incrementos tanto en el módulo de almacenamiento como en la permeabilidad al vapor de agua. Mientras que los compuestos de almidón Waxy fueron muy buenos desde el punto de vista del módulo de almacenamiento pero inferiores en cuanto a la permeabilidad al vapor de agua. Esta diferencia es probablemente causada por la asociación de las nanopartículas con el glicerol y su vínculo con el tipo de almidón constituyente de la matriz.

La importancia de los resultados presentados en este trabajo radica en que pone en evidencia la necesidad de conocer en forma certera como es la interacción glicerol nanopartícula y su vínculo con el tipo de almidón usado en la matriz. Su conocimiento permitirá generar nanocompuestos de Mandioca con mayores contenidos de nanopartículas, elevando su modulo elástico y reduciendo la permeabilidad al vapor de agua.

5 AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo fue financiado por UBACyT; UNMdP; CONICET; ANPCyT.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Shogren R L, Fanta G, Doane W M. *Starch/Starke* 1993; **45**: 276-280.

[2] Willett J L, Jasberg B K, Swanson, L L. *Melt rheology of thermoplastic starch. Polymers from agricultural coproducts: ACS symposium series,* Vol.*575.* Washington: American chemical society (chap. 3, pp. 50-68).

[3] Famá L, Rojas A M, Goyanes S, Gerschenson L.*Lebensmittel-Wissenschast und Technologie* 2005; **38**: 631.

[4] Angellier H, Molina-Boisseau S, Lebrun L, Dufresne A. *Macromolecules* 2005 ; **38** (9): 3783-3792.

[5] Angellier H, Molina-Boisseau S, Dufresne A. *Macromolecules* 2005 ; **38** (22) : 9161-9170.

[6] Norma ASTM E96-00. *Standard test methods for water vapor transmission of material*, Annual book of ASTM. Philadelphia, PA: Americam Society for testing and Materials, 1996.

[7] Angellier H , Choisnard L , Molina-Boisseau S, Ozil P, Dufresne A. *Biomacromolecules* 2004; **5**:1545-1551.

[8] Chen Y, Cao X, Chang P, Huneault M. *Carbohydrate Polymers* 2008; **73**: 8-17.

[9] Thielemans W, Belgacem M N, Dufresne A. *Langmuir* 2006; **22** : 4804-4810.

[10] Curvelo A A S, Carvalho A J F , Agnelli J A M. Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. Carbohydrate Polymers 2001; 45:183-188.

[11] Da Róz A L , Carvalho A J F, Gandini A, Curvelo A A S. *Carbohydrate Polymers* 2006; **63**: 417- 424.

[12] Matayabas J C, Turner S R, "Nanocomposite Technology for Enhancing the gas barrier of Polyethylene Terephthalate". En: Pinnavaia TJ, Beall GW (eds). *Polymer-clay Nanocomposites*. England: John Wiley & Sons Ltd, 2000, Chapter 11, p. 207-225.

[13] Mathew A P, Dufresne A**.** *Biomacromolecules* 2002; **3**: 1101-1108.

[14] Teixeira E M, Da Roz A L, Carvalho A J F, Curvelo A A S. *Carbohydrate Polymers* 2007; **69**: 619–624.

[15] Primo-Martín C, Van Nieuwenhuijzena NH, Hamera R J, van Vlieta T. *Journal of Cereal Science* 2007; **45**: 219–226.