



JOABEL RAABE

**DEPOSIÇÃO DE NANO-SÍLICA (SiO_2) EM
FIBRAS DE CELULOSE PARA REFORÇO EM
MATRIZ DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)**

LAVRAS – MG

2014

JOABEL RAABE

**DEPOSIÇÃO DE NANO-SÍLICA (SiO₂) EM FIBRAS DE CELULOSE
PARA REFORÇO EM MATRIZ DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração Madeira como matéria-prima, para obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Coorientador

Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

Dra. Maria Alice Martins

LAVRAS – MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Raabe, Joabel.

Deposição de nano sílica (SiO_2) em fibras de celulose para reforço em matriz de amido termoplástico (TPS) / Joabel Raabe. – Lavras : UFLA, 2014.

88 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Bibliografia.

1. Polpa de celulose. 2. Modificação de fibras. 3. Nanopartículas.
4. Amido de mandioca. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 676.12

JOABEL RAABE

**DEPOSIÇÃO DE NANO-SÍLICA (SiO₂) EM FIBRAS DE CELULOSE
PARA REFORÇO EM MATRIZ DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração Madeira como matéria-prima, para obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 26 de fevereiro de 2014.

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli	UFLA
Dr. José Manoel Marconcini	EMBRAPA
Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein	UFLA

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Orientador

LAVRAS – MG
2014

Ao Lauro Otávio Raabe e à Loni Claas Raabe, meus pais, exemplos de superação e simplicidade, me ensinaram que as nossas conquistas são frutos de nossa dedicação e esforço, e que ao fazermos algo devemos fazer com muita responsabilidade e veemência, respeitando o próximo.

À Thânia Meclayne, minha esposa, pelo amor incondicional, que mesmo distante me apoiou em todas as decisões tomadas.

Ao Pétrick, meu filho, que deu o ar de sua graça durante este período, nos impulsionando com seu carisma e amor fora do normal.

Aos meus irmãos, sobrinhos, cunhados e sogros, pelo apoio e carinho.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Departamento de Ciências Florestais (DCF) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (CTM), pela oportunidade concedida para realização do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos (Edital Conjunto CAPES-EMBRAPA nº 01/2011).

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), unidade de Instrumentação Agropecuária, pelo espaço, equipamentos e material humano concedido para desenvolvimento da dissertação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, em especial ao professor Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli, pelos ensinamentos transmitidos, pela amizade, orientação, disponibilidade, oportunidade concedida e, principalmente, pela ajuda incondicional aos desafios a mim lançados, sendo fundamentais para meu engrandecimento profissional.

Aos pesquisadores Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira, Dr. José Manoel Marconcini e Dra. Maria Alice Martins, pela amizade construída, paciência, dedicação e pelo tempo disponibilizado para ensinamentos e orientação transmitidos, bem como pela harmoniosa convivência que foram de grande valia para realização deste trabalho.

Aos estagiários, pós-graduandos e analistas da Embrapa Instrumentação Agropecuária, em especial a Alice Raabe, meu profundo e eterno agradecimento por toda ajuda concedida.

Aos colegas de pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (CTM), pelas conquistas, amizade e parceria adquiridas ao longo dos dois anos de curso.

Aos colaboradores e integrantes da Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira (UEPAM), pela preciosa amizade, que se tornaram minha segunda família, me apoiando nos momentos de dificuldade e me abraçando nos momentos de alegria.

RESUMO

Objetivou-se estudar neste trabalho a deposição de nanopartículas de sílica (SiO_2) sobre a superfície de fibras de polpa celulósica de *Eucalyptus* e verificar sua interferência, no desempenho de compósitos de amido termoplástico (TPS). Na primeira etapa do trabalho, avaliou-se a influência da concentração de precursor (1,9, 4,2 e $8,4 \text{ g.g}^{-1}$) e do tempo de reação (2, 12, 18 e 24 h) na deposição das nanopartículas, por meio das propriedades microestruturais térmicas e de adsorção de umidade dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos formados. Nessa etapa, observou-se que: (i) houve uma pequena tendência de aumento do tamanho das nanopartículas e da quantidade de silício (Si) depositada nas fibras, com o aumento do tempo de reação; (ii) a deposição de nanopartículas melhorou a estabilidade térmica do material, aumentando a temperatura do início de degradação em 10-15 °C; (iii) a capacidade de adsorção de umidade da fibra de celulose modificada foi reduzida em até 50%. Na segunda etapa, o desempenho da adição de 5% e 10% (em massa) de fibras modificadas (FM) e não modificadas (FNM) em matriz de TPS, foi avaliado. Fibras de polpa celulose (FM e FNM) foram capazes de melhorar a resistência à tração e diminuir a adsorção de umidade dos compósitos de TPS, sendo que os melhores resultados foram proporcionados pelo maior teor de fibras (10%). No entanto, a deposição de nanopartículas de SiO_2 diminuiu as hidroxilas livres na superfície da fibra, prejudicando a interação entre a FM e a matriz de TPS. Os resultados revelaram o potencial da utilização das fibras de celulose em matriz de TPS e que a modificação pode ser uma alternativa na aplicação da polpa celulose em matrizes mais hidrofóbicas.

Palavras-chave: Polpa de celulose. Modificação de fibras. Nanopartículas. Amido de Mandioca.

ABSTRACT

This study investigated the deposition of nanoparticles silica (SiO₂) on the surface of Eucalyptus cellulose pulp fibers and checks its interference on the performance of thermoplastic starch composites (TPS). In the first stage of this work, it was assessed the influence of the precursor concentration (1.9, 4.2 and 8.4 g.g⁻¹) and reaction time (2, 12, 18 and 24 h) in the nanoparticles deposition by means of thermal and microstructural properties of moisture adsorption of the formed organic-inorganic hybrid materials. In this step, it was found that: (i) there was a small tendency to increase the nanoparticles size and silicon amount (Si) deposited on the fibers with increasing reaction time; (ii) the nanoparticles deposition improved the thermal stability of the hybrid material, increasing the onset temperature of degradation in 10-15 °C; and (iii) the moisture absorption capacity of the modified cellulose fiber was reduced until 50%. In the second stage, performing the addition of 5% and 10% (by mass) of modified and unmodified fiber in TPS matrix was evaluated. Cellulose pulp fibers (modified and unmodified) were able to improve the tensile strength and decrease the moisture absorption of the TPS composites, and the best results were provided by the higher fiber content (10%). However, the deposition of SiO₂ nanoparticles decreased the free hydroxyl on the fiber surface, damaging the interaction between modified fiber and TPS matrix. Results show the potential use of cellulose fibers in the TPS matrixes and the modification may be an alternative for cellulose pulp application in matrix more hydrophobic.

Keywords: Cellulose pulp. Modified fibers. Nanoparticles. Cassava starch.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	10
1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Objetivos	11
1.2	Conteúdo da dissertação	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1	Materiais compósitos	14
2.1.1	Amido	16
2.1.2	Amido termoplástico (TPS)	18
2.1.3	Reforço de origem renovável: fibras vegetais	20
2.2	Nanocompósitos orgânico-inorgânicos	21
2.2.1	Método sol-gel	24
2.2.2	Síntese da nano-sílica na presença de substrato orgânico	25
3	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	28
	REFERÊNCIAS	30
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	40
	ARTIGO 1 - EVALUATION OF REACTION FACTORS FOR DEPOSITION OF SILICA (SiO₂) NANOPARTICLES ON CELLULOSE FIBERS	40
	ARTIGO 2 - BIO-COMPOSITE OF CASSAVA STARCH REINFORCED WITH CELLULOSE PULP FIBERS MODIFIED WITH DEPOSITION OF SILICA (SiO₂) NANOPARTICLES	63

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A procura crescente por produtos e materiais de origem renovável vem impulsionando a pesquisa para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias, com destaque aos compósitos poliméricos. Com a finalidade de atender a essa demanda, governos, empresas e instituições de pesquisa são levadas a desenvolver materiais alternativos e de fonte renovável, que possam diminuir os prejuízos ambientais causados pelos produtos convencionais.

Os polímeros naturais desempenham um papel importante no desenvolvimento de novos produtos, em função de suas características e propriedades, além da alta diversidade e disponibilidade, frente aos polímeros convencionais. Entre os polímeros naturais, destacam-se o amido e a celulose de origem vegetal, que apresentam propriedades químicas, físicas e mecânicas interessantes do ponto de vista de processamento e aplicação.

Embora o amido seja um produto promissor que apresenta características relevantes, suas propriedades físico-químicas devem ser melhoradas visando a aumentar sua potencialidade, uma vez que os valores das propriedades mecânicas e físicas dos amidos termoplásticos, normalmente são inferiores aos polímeros tradicionais. Para melhorar a competitividade de materiais à base de amido, muitas são as estratégias estudadas, dentre as quais se destaca a incorporação de fibras celulósicas ao amido, que atuam como reforço capaz de melhorar suas propriedades mecânicas, estruturais, térmicas e a resistência à água.

O desempenho das fibras celulósicas utilizadas como reforço em matrizes poliméricas depende do equilíbrio de vários fatores, incluindo a composição química das fibras, a estabilidade dimensional e a interação da fibra com a matriz. Assim, a simples utilização de fibras celulósicas como reforço não

garante, significativamente, os ganhos esperados nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos de amido termoplásticos, em virtude, principalmente da incompatibilidade entre a matriz e o reforço e pela instabilidade dimensional das fibras celulósicas.

Embora diversas fontes de fibras vegetais tenham sido estudadas nos últimos anos, há poucos relatos da utilização de fibras de polpa branqueada *Eucalyptus* como reforço de matrizes poliméricas, que pode figurar como uma fonte alternativa capaz de minimizar os efeitos adversos dos reforços naturais. Entretanto, fibras branqueadas tornam-se mais permeáveis aos líquidos, ou seja, mais hidrofílicas, isso em função da remoção da lignina e extrativos amorfos da superfície. Tal fato, ao mesmo tempo, que se torna uma vantagem para a confecção de compósitos, em virtude de sua maior permeabilidade comparada com a fibra não branqueada, por outro lado, torna-se uma desvantagem frente à instabilidade dimensional que as fibras branqueadas podem apresentar quando aplicadas como reforço em compósitos de TPS.

Nesse sentido, a modificação da superfície de fibras de polpa celulose, mediante recobrimento com nanopartículas inorgânicas, mostra-se promissora, principalmente, por conseguir manter as propriedades de seus precursores e de ser capaz de estabelecer novas propriedades ao novo material constituído.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a deposição de nanopartículas de sílica (SiO_2) sobre a superfície de fibras de polpa celulose de *Eucalyptus* sp., e verificar sua interferência, no desempenho mecânico, térmico e de adsorção de umidade de compósitos de amido termoplástico (TPS). Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o efeito da concentração de precursor e do tempo de reação da síntese sol-gel na modificação da superfície de fibras de celulose, por meio da síntese *in situ* de nanopartículas de SiO₂ na superfície da fibra.

- Avaliar o efeito da modificação das fibras quando aplicadas como reforço em matriz de amido termoplástico, com ênfase na avaliação das propriedades térmicas e microestruturais (interface fibra/matriz), e suas consequências na resistência mecânica (tração) e de adsorção de umidade dos compósitos produzidos.

1.2 Conteúdo da dissertação

A dissertação foi organizada em 2 partes, sendo a primeira parte dividida em 3 seções e a segunda em dois artigos. Na seção 2, da primeira parte, está apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre os principais tópicos abordados na presente pesquisa, destacando-se: (i) conceitos e detalhes de materiais compósitos, com destaque às características do amido e a preparação do amido termoplástico; (ii) principais características, vantagens e desvantagens das fibras vegetais quando aplicadas como reforço em materiais compósitos; e (iii) conceito, preparação e detalhes dos materiais nanocompósitos orgânico-inorgânicos. A avaliação das informações dos tópicos apresentados nesta seção serviu de base para definição dos experimentos conduzidos na presente pesquisa.

Na seção 3 estão apresentadas as conclusões e considerações finais sobre os principais resultados encontrados nos dois artigos apresentados na segunda parte desta dissertação.

O artigo 1 apresenta os materiais utilizados e as metodologias aplicadas para modificação e caracterização das fibras celulósicas, bem como os resultados da caracterização e a discussão a cerca das diferentes condições de modificações estudadas. Já o artigo 2 demonstra a preparação, caracterização e

análises: térmica, microestrutural, mecânica (tração) e de adsorção de umidade dos compósitos de TPS reforçados com fibras modificadas e não modificadas.

A presente pesquisa contribui para o entendimento das variáveis do processo de deposição das nanopartículas de sílica (SiO_2) sobre a superfície de fibras de celulose e do comportamento das fibras modificadas quando aplicadas como reforço em matriz de amido termoplástico (TPS).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Para elaboração do presente trabalho se fez necessário uma revisão bibliográfica a cerca dos principais assuntos abordados sobre o tema, conforme descritos abaixo.

2.1 Materiais compósitos

A procura crescente por produtos e materiais de origem renovável vem impulsionando a pesquisa para o desenvolvimento de novas tecnologias e materiais com a finalidade de atender a essa demanda. Ao longo das últimas décadas, destaca-se o desenvolvimento de compósitos baseados em matéria-prima oriunda de fonte natural, considerados primordiais, tanto pela potencial aplicação tecnológica, como pela diminuição dos impactos ambientais resultantes da aplicação desses materiais (ASHORI; NOURBAKHS, 2009; HABIBI et al., 2008; LI; HU; YU, 2008; MEGIATTO Jr. et al., 2008; MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000; RAMIRES et al., 2010; TRINDADE et al., 2008).

Os compósitos poliméricos representam um caso de particular importância na classe dos materiais de engenharia, que além do aspecto ambiental, são desenvolvidos visando a atingir propriedades e características específicas de seus precursores (matriz e reforço) envolvidos no processo, principalmente mecânicas e físicas. Eles são materiais heterogêneos, com pelo menos duas fases distintas, em que uma das fases é descontínua ou dispersa, chamada de agente de reforço ou de enchimento, responsável por fornecer a principal resistência ao esforço, aumentando a resistência da matriz. A outra fase

é contínua, chamada de matriz (agente ligante), correspondendo ao meio de transferência desse esforço (KABIR et al., 2012).

As matrizes podem ser divididas em três tipos principais: cerâmicas, metálicas e poliméricas, sendo esta última, subdividida em três grupos, os termorrígidos, os termoplásticos e os elastômeros, e quanto à sua origem, podem ser subdivididos em sintética e natural. As matrizes poliméricas são as mais utilizadas na formação de compósitos pela sua versatilidade de formulação e facilidade de processamento.

Quanto à fase descontínua ou dispersa, destaca-se o uso de fibras lignocelulósicas como reforço em compósitos poliméricos, pois além de apresentarem baixo impacto ambiental, leveza (baixa densidade), abundância, baixo custo, não abrasividade e serem não tóxicas, apresentam a possibilidade de se tornarem uma fonte de renda alternativa, uma vez que podem ser obtidas de subprodutos agroindustriais (resíduos), agrícolas e de recursos florestais (BOURMAUD; BALEY, 2009; GEORGOPOULOS et al., 2005; LI; HU; YU, 2008; MULINARI et al., 2009; RAMIRES et al., 2010; KABIR et al., 2012).

Por essas características os compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas vêm sendo amplamente desenvolvidos e aceitos para diversas aplicações, desde a indústria automobilística, naval e aeroespacial, passando por aplicações militares, construção civil, até mesmo na confecção de materiais esportivos (ALEMDAR; SAIN, 2008; ASHORI, 2008; GEORGOPOULOS et al., 2005; HEMAIS, 2003; JOSHI et al., 2004; NICOLAI; BOTARO; CUNHA LINS, 2008; XUE et al., 2009).

Novos polímeros biodegradáveis têm sido desenvolvidos a partir de recursos renováveis, que segundo Avérous (2004) podem ser divididos em dois grupos: os poliésteres biodegradáveis poli(hidroxiálcanos), poli(lactídeos), poli(caprolactonas) e poli(esteramidas) e os agropolímeros polissacarídeos, proteínas e lipídeos. Os agropolímeros são formados na natureza durante o ciclo

de alguns organismos, envolvendo processos catalisados por enzimas e crescimento das cadeias por reações de polimerização (TEIXEIRA, 2007), em que se destaca o amido, redescoberto como um material plástico (CARVALHO; CURVELO; AGNELLI, 2001) e a celulose.

Embora os principais inconvenientes para a aceitação e utilização dos polímeros biodegradáveis como matriz em compósitos, em substituição aos polímeros convencionais, seja a baixa e limitada resistência mecânica e o alto custo em virtude da baixa produção, o amido não se encaixa nesse último aspecto, sendo portanto, um material promissor pela alta disponibilidade, por ser de fonte renovável, por manter o caráter biodegradável mesmo após ser convertido em um material termoplástico e por constituir uma alternativa interessante em substituição aos polímeros sintéticos em aplicações que não necessitem longos períodos de uso.

2.1.1 Amido

O amido é um polissacarídeo orgânico, que juntamente com os demais polissacarídeos naturais, representam 75% de todo o material orgânico do planeta (STEVENS, 2002). Amplamente encontrado no reino vegetal, o amido possui a função de reserva de energia, sendo armazenado, principalmente, em raízes, tubérculos, sementes e frutos na forma de grânulos insolúveis (COLLINS; FERRIER, 1995). As suas variações de tamanho, forma, associações e composição (glicosídeos, umidade, proteínas, lipídeos e minerais) são dependentes de sua origem botânica (TESTER; KARKALAS, 2001; VALDEJÃO; JANSON, 1996).

Os grânulos de amido são compostos de dois polissacarídeos, a amilose e a amilopectina, que embora contenham unidades de glicose, apresentam estruturas e propriedades diferentes. Esses componentes representam cerca de 98

a 99% do peso seco total do polímero, sendo que a proporção de cada um é variável em função de sua origem vegetal. Os demais constituintes são representados por 0,6 % de proteínas e lipídeos e por 0,4 % dos demais elementos, tais como o cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio (CORRADINI et al., 2007).

A estrutura do amido é representada por regiões amorfas (amilose e os pontos de ramificação da amilopectina) e por regiões cristalinas da amilopectina (MEUSER; MANNERS; SEIBEL, 1993; VAN SOEST; ESSER, 1997). Essa conformação, pela presença de grupos hidroxílicos na estrutura química básica, confere ao amido uma natureza altamente hidrofílica (CORRADINI et al., 2007).

Embora o amido seja insolúvel em água fria, devido às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas, na presença de água e aquecimento, as estruturas amorfas (amilose) do grânulo, tornam-se solúveis, dissociando-se e difundindo-se para fora do grânulo. Assim, a gelatinização, nome dado a esse processo, pode ocorrer numa variação de temperatura entre 60 °C a 75 °C, que dependerá da origem botânica do amido. Com a gelatinização, ocorre o colapso das ordenações moleculares dentro do grão de amido, levando a mudanças irreversíveis em suas propriedades, como inchamento do grão, fusão cristalina, perda de birrefringência, modificação do padrão de raios-X, desenvolvimento de viscosidade e solubilização do amido (SILVA et al., 2004).

A retrogradação, nome dado ao fenômeno que ocorre após a gelatinização, pelo resfriamento do processo e rearranjo das moléculas de amilose e amilopectina, dá ao amido novamente a sua condição de insolubilidade em água fria (CEREDA, 2002; DENARDIN; SILVA, 2009).

Entre as fontes naturais de amido, pode-se destacar àquele proveniente da raiz de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), por se tratar de uma espécie vegetal genuinamente brasileira, nativa da floresta Amazônica, utilizada como

uma das principais fontes de energia metabólica pelas comunidades tradicionais foi domesticada e passou a ser cultivada em escala comercial em diversos países, principalmente africanos, asiáticos e sul-americanos, mostrando seu potencial econômico, social e tecnológico.

A fécula de mandioca, além de ser aproveitada para alimentação humana, é utilizada para o desenvolvimento de produtos industriais, tais como cosméticos, papéis, tecidos, entre outros, podendo ainda ser utilizada para a produção do amido termoplástico, testado e desenvolvido para confecção de biocompósitos poliméricos alternativos aos compósitos poliméricos tradicionalmente utilizados (CARVALHO; CURVELO; AGNELLI, 2001; CARVALHO et al., 2005; LONGIERAS et al., 2004; TEIXEIRA, 2007).

2.1.2 Amido termoplástico (TPS)

A partir da década de 70, pesquisas foram incentivadas pelo interesse em plásticos biodegradáveis elaborados a partir de polímeros naturais e renováveis em substituição parcial ou total aos polímeros convencionais (CARVALHO; CURVELO; AGNELLI, 2001). Nesse contexto destaca-se o amido que apresenta características que o possibilitam ser transformado em um material plástico, do tipo termoplástico.

A utilização do amido como plástico biodegradável tem um futuro promissor pelas suas características estruturais e químicas, bem como em função de sua abundância, de seu caráter renovável, de seu baixo custo, quando comparado a outros polímeros convencionais, e, especialmente, por ser encontrado em diversas espécies vegetais (DA RÓZ et al., 2001; MARTINS et al., 2009; PRACHAYAWARAKORN; SANGNITIDEJ; BOONPASITH, 2010).

O amido *in natura* não possui características termoplásticas devido às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os grupos hidroxílicos de

suas moléculas. Entretanto, quando submetido à pressão, cisalhamento, temperatura e adição de agente plastificante (água e glicerol ou outro), o amido se torna um material fundido, denominando-se amido termoplástico ou TPS (AVÉROUS, 2004; CORRADINI et al., 2007; LIU et al., 2009; MO et al., 2010).

Os plastificantes são geralmente moléculas pequenas, pouco voláteis e são adicionados aos polímeros de alto peso molecular para amolecê-los ou baixar seu ponto de fusão durante o processamento, ou para lhe adicionar uma flexibilidade ou extensibilidade semelhante ao da borracha (MATHEW; DUFRESNE, 2002).

A água deve ser adicionada à formulação, mesmo que essa não seja o plastificante escolhido, pois ela possibilita o inchamento e a subsequente desestruturação do grânulo por meio da quebra de ligações de hidrogênio entre as cadeias, além de atuar como plasticizante (HULLEMAN; JANSSEN; FEIL, 1998). Entretanto, a água como plasticizante não garante boas propriedades ao TPS, sendo necessária a introdução de outro agente plasticizante para facilitar a processabilidade e melhorar suas propriedades (FORSSELL et al., 1997; STADING; RINDLAV-WESTLING; GATENHOLM, 2001).

O amido termoplástico, como a maioria dos polímeros, apresenta comportamento viscoelástico, ou seja, materiais que possuem características intermediárias entre sólidos elásticos e fluidos viscosos, o que lhe confere as características plásticas (CANEVAROLO, 2003). Entretanto, uma das limitações para seu uso é o fato de que suas propriedades mecânicas e físicas, normalmente são inferiores aos polímeros termoplásticos tradicionais.

Logo, a incorporação de fibras celulósicas atuando como reforço em compósitos de amido termoplástico pode ser capaz de melhorar as suas propriedades mecânicas e a sua resistência à água, uma vez que a celulose é menos hidrofílica e com propriedades mecânicas superiores ao amido.

2.1.3 Reforço de origem renovável: fibras vegetais

As fibras vegetais, além de serem de fonte renovável, não tóxicas, não abrasivas, de alta diversidade e disponibilidade, de baixo custo e baixa densidade (alta resistência específica), quando comparadas aos reforços convencionais, apresentam em sua constituição química elementos que lhes conferem boas propriedades de resistência (SKREEKUMAR et al., 2011). Elas formam um compósito natural, constituída basicamente de três macromoléculas, encontradas, primordialmente, na parede celular dos componentes anatômicos dos vegetais, sendo eles: celulose, hemiceluloses e lignina, em que as microfibrilas de celulose unidirecionais constituem os elementos de reforço na mistura da matriz de hemiceluloses e lignina (FARUK et al., 2012). A lignina e as hemiceluloses cumprem o papel de ligarem as cadeias de celulose entre si, por meio de ligações químicas de seus grupos hidroxílicos constituintes.

A celulose apresenta uma estrutura simples, em comparação com as hemiceluloses e a lignina. As hemiceluloses apresentam uma série de açúcares precursores diferentes (β -D-glicose, β -D-manose, α -D-galactose, β -D-xilose, α -L-arabinose, α -L-raminose, α -L-fucose, Ác.4-O-metil D-glicurônico, Ác. α -D-galacturônico e Ác. α -D-glicorônico), os quais constituem o grupo das hemiceluloses. Já a lignina é composta por três estruturas precursoras (*para*-hidroxifenila, guaiacila e siringila), que diferem entre si pela presença de grupos orto-metil como substituintes no anel aromático. Pela sua complexidade e variabilidade entre espécies, não há um padrão característico para descrevê-la completamente, como ocorre para a celulose.

A celulose, componente majoritário, é o homopolímero natural mais abundante e que desempenha um papel significativo no suporte estrutural de paredes celulares de plantas devido às suas elevadas propriedades mecânicas,

que são garantidas em virtude de algumas características quanto à sua constituição molecular e empacotamento químico como o elevado grau de polimerização, a orientação linear de suas cadeias moleculares e a capacidade de realizarem ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (BACIC; HARRIS; STONE, 1988; BOS; VAN DEN OEVER; PETERS, 2002).

Quanto à estrutura química, a celulose se apresenta como um polímero de cadeia linear, formada pela união repetitiva de moléculas de glucose unidas por ligações β (1-4), com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos. Feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas, na qual regiões altamente ordenadas (cristalinas) se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). Essa conformação é que confere a celulose suas propriedades mecânicas (resistência à tração) e físicas (hidrofilicidade).

No entanto, pela natureza hidrofílica da celulose, em função das regiões amorfas, sua aplicação como reforço em compósitos pode gerar problemas, pois sua capacidade de adsorção de umidade enfraquece as propriedades mecânicas e físicas do compósito. Segundo Faruk et al. (2012), as propriedades das fibras variam em função de sua origem e o conhecimento dessas propriedades devem ser tomadas em consideração para atingir o seu máximo potencial na utilização como reforço em compósitos.

Assim, uma das alternativas quanto à utilização de fibras de celulose como reforço em compósitos é realizar a modificação da superfície das fibras com a finalidade de deixá-las menos hidrofílicas, sem alterar suas propriedades mecânicas.

2.2 Nanocompósitos orgânico-inorgânicos

Materiais nanocompósitos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos (exemplo, fibras vegetais) e inorgânicos

(exemplo, nano-sílica) e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais. Tais materiais têm despertado interesse devido à sua notável mudança nas propriedades do compósito, diferenciadas de seus componentes precursores (BALAZS; EMRICK; RUSSELL, 2006; CASERI, 2007; HAAS, 2002; KICKELBICK, 2003; KRISHNAMOORTI; VAIA, 2007; SCHADLER et al., 2007; SCHAEFER; JUSTICE, 2007). A combinação de materiais orgânicos e inorgânicos pode ser eficaz na obtenção de uma nova classe de materiais de alto desempenho e altamente funcional, abrangendo a potencialidade de utilização do novo material (ASHORI et al., 2012).

Nanocompósitos orgânico-inorgânicos, também chamados de materiais híbridos, geralmente são compostos de polímeros orgânicos com partículas inorgânicas, de escala nanométrica, aderidas à superfície dos polímeros. Combinam as vantagens do material inorgânico (por exemplo, alta estabilidade térmica e rigidez) e do polímero orgânico (por exemplo, flexibilidade, material dielétrico, ductilidade e capacidade de processamento), em virtude dos efeitos de sinergia resultantes de amplas interações morfológicas específicas entre as duas fases da micro ou nano-escala (DUO et al., 2008; SANCHEZ et al., 2005; ZOU; WU; SHEN, 2008). Em geral, no entanto, as características mais importantes de cada fase são preservadas, ou mesmo melhoradas, nesses materiais híbridos, enquanto novas propriedades são geradas pelos efeitos de sinergia (SANCHEZ et al., 2005).

Os materiais nanocompósitos orgânico-inorgânicos podem ser preparados por diferentes vias de síntese, refletindo os vários métodos disponíveis para introduzir cada fase. O componente orgânico pode ser introduzido como: (i) um precursor (monômero ou oligômero), (ii) um polímero linear pré-formado (em estado de solução, fundido ou emulsão), ou (iii) um polímero de rede, fisicamente (polímero linear semicristalino) ou quimicamente (elastômeros termofixos) reticulado. A parte inorgânica pode ser introduzida por

meio de: (i) um precursor (por exemplo, tetraetoxisilano - TEOS) ou (ii) nanopartículas pré-formadas (TRIPATHI; SHAHI, 2011).

Segundo Tripathi e Shahi (2011), existem vários métodos de sintetizar materiais híbridos, dentre os quais, destacam-se: (i) a mistura de material inorgânico na matriz de polímero orgânico; (ii) infiltração de nanopartículas inorgânicas ou precursores; (iii) e, o método sol-gel. Os dois primeiros apresentam alguns aspectos técnicos que podem limitar a sua utilização, respectivamente, a aglomeração de nanopartículas e lixiviação do material inorgânico da matriz polimérica. Já o método sol-gel é uma técnica que apresenta poucas ou nenhuma dificuldade, sendo bastante difundida e prática, onde reações químicas de hidrólise e condensação sintetizam partículas inorgânicas sobre materiais orgânicos.

Esses híbridos orgânico-inorgânicos não constituem meramente misturas físicas, mas, em vez disso, são compostos bem concebidos, incluindo nanocompósitos, em que os componentes orgânicos e inorgânicos são partes de uma íntima interface em termos da sua baixa energia. A natureza da interface é um fator crucial, que divide esses materiais em duas classes distintas: (classe I) os híbridos com ligação fraca (Van der Waals e ligações de hidrogênio) entre as fases orgânicas e inorgânicas; e (classe II), polímeros híbridos com fortes ligações covalentes ou iônicas-covalentes (GÓMEZ-ROMERO; SANCHEZ, 2003; TRIPATHI; SHAHI, 2011).

Normalmente, a natureza da ligação entre os componentes dos nanocompósitos é o que determina a sua utilização. Entretanto, apesar da vasta possibilidade de aplicação desse tipo de material, sua utilização ainda é restrita e, comparativamente, pequena, mas promissora para o desenvolvimento de novas tecnologias.

2.2.1 Método sol-gel

Nanocompósitos orgânico-inorgânicos, concebidos pelo processo sol-gel, são denominados "*creamers / ormosils / ormocers*" (HAAS, 2002; LI et al., 2003; WU; XU; LIU, 2006; ZOU et al., 2008). O processo sol-gel, inicialmente, utilizado para a preparação de materiais inorgânicos, tais como vidros e cerâmicas, baseia-se na polimerização inorgânica. O processamento de baixa temperatura de um sol-gel proporciona uma oportunidade única para a adaptação bem controlada de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

Reações de sol-gel envolvem dois passos consecutivos: a hidrólise de alcóxidos de metais para a produção de grupos hidroxílicos e a policondensação dos grupos hidroxílicos resultantes, para formar uma nanoestrutura, em que as partículas inorgânicas são dispersas em escala nanométrica na matriz hospedeira, formando ligações covalentes entre a fase orgânica e a fase inorgânica (XIE; YU; SHI, 2009; TRIPATHI; SHAHI, 2011; ASHORI et al., 2012).

O processo sol-gel, em geral, começa em solventes de baixo peso molecular, com precursores de alcóxido de M (OR)_n (M é um elemento da rede de formação: Si, Ti, Zr, Al, B, etc., e R representa um grupo alquila (C_x H_(2x+1)) e água. Durante as reações de hidrólise e de condensação, subprodutos de peso molecular baixo (álcool ou água) são gerados, que devem ser removidos, resultando no encolhimento durante o processo sol-gel (TRIPATHI; SHAHI, 2011).

Muitos fatores influenciam a cinética das reações de hidrólise e de condensação, incluindo a proporção de água / precursor (silano, por exemplo), catalisador, temperatura, bem como a natureza do solvente. A estrutura e morfologia do material resultante dependem fortemente da natureza de um catalisador, se utilizado (TRIPATHI; SHAHI, 2011).

Recentemente, o método sol-gel tem, definitivamente, provado o seu excepcional potencial, proporcionando a possibilidade de sintetizar um grande número de novos nanomateriais com elevado grau de homogeneidade e pureza em nível molecular e com extraordinárias propriedades físicas e químicas (DHARMARAJ et al., 2006; MUSYANOVYCH et al., 2008; OHNO et al., 2009; SAMUNEVA et al, 2008).

O processo sol-gel com alcoxissilanos é uma estratégia conveniente para a preparação de compostos orgânico-inorgânicos, à base de nanomateriais híbridos de silício, por se tratar de um método simples, eficaz, bastante flexível e versátil (LIU; TIAN; JIANG, 2013). Além disso, dá origem a vantagens, tais como áreas de deposição de grandes depósitos uniformes sobre os objetos com formas desejadas, e os tempos de processamento curtos (YIN; WANG, 2013).

2.2.2 Síntese da nano-sílica na presença de substrato orgânico

O tetraetoxissilano (TEOS) é um precursor comum utilizado na síntese de materiais à base de sílica, utilizando o processo sol-gel. Em um primeiro passo, a hidrólise de TEOS gera espécies precursoras contendo grupos silanol reativos; em seguida ocorrem reações de condensação envolvendo esses grupos silanol, em que se obtém um “sol” de partículas de SiO_2 disperso no solvente. Posteriormente, na sequência da reação essas partículas formam uma rede tridimensional, dando origem ao gel. Estas partículas podem ser utilizadas como revestimentos protetores ou para ligar uma variedade de moléculas funcionais, devido à presença dos grupos silanol reativos que reagem com grupos hidroxílicos em polímeros orgânicos (PINTO et al., 2008).

Fibras de celulose, com inúmeros grupos hidroxílicos disponíveis na sua superfície, podem ser utilizadas nesse tipo de processo, formando fortes ligações covalentes entre os componentes precursores.

As vantagens típicas de polímeros orgânicos (por exemplo, celulose) são a flexibilidade, baixa densidade, elevada constante dielétrica e capacidade de processamento. Considerando que a nano-sílica tem boas propriedades mecânicas e ópticas, tais como elevada dureza, módulo de elasticidade, resistência, transparência e elevado índice de refração (DUO et al., 2008; HOU; YU; SHI, 2008; HOU; ZHOU; WANG, 2009; XIE; HOU, 2008; XIE; HOU; WANG, 2008), isso pode conferir a esses materiais, quando combinados de forma eficaz, uma nova classe de material híbrido orgânico-inorgânico de alto desempenho e funcionalidade, conforme pode ser visto nos trabalhos de Xie, Liu e Li (2007), Chen, Wang e Chiu (2008), Sun e Deng (2008) e Zeng, Liu e Zang (2008).

Eletrônica, ótica, medicina, sensores, revestimentos inteligentes e compósitos poliméricos são alguns exemplos de áreas de aplicação promissoras, onde esses tipos de materiais (híbridos orgânico-inorgânicos) têm sido aplicados com êxito (SANCHEZ et al., 2005).

Partículas de sílica monodispersas, com um tamanho uniforme, forma e composição, têm ampla aplicação, tais como nas indústrias relacionadas com a produção de pigmentos, produtos farmacêuticos, cerâmicas e catalisadores (NOZAWA et al., 2005), bem como na indústria de alta tecnologia como de biotecnologia/produtos farmacêuticos (CARUSO; CARUSO; MOHWALD, 1998) ou fotônica (XIA et al., 2000). Tais partículas inorgânicas, quando aderidas às fibras de celulose, um polímero natural de características e propriedades muito interessantes, podem aumentar significativamente a diversidade de aplicações desses materiais.

Pinto et al. (2008), ao avaliarem duas metodologias de modificação superficial de fibras de polpa celulose de *Eucalyptus* a partir da deposição de nano-sílica na superfície das fibras via polieletrólitos e pela síntese através da hidrólise de tetraetoxisilano (TEOS), na presença de fibras de celulose,

observaram que ambas as metodologias foram capazes de realizar um revestimento homogêneo de sílica sobre a superfície das fibras. Ambas as metodologias induziram a uma diminuição significativa na capacidade de adsorção de água das fibras de celulose.

Ashori et al. (2012), imergindo celulose bacteriana numa solução coloidal de silanol preparado a partir de TEOS disperso em água com ácido acético como catalisador, verificaram que partículas de sílica foram depositadas sobre os espaços vazios entre a celulose bacteriana/nano e microfibras. Tais partículas apresentavam tamanho nanométrico, ligadas quimicamente à celulose bacteriana. Verificaram, ainda, um ganho nas propriedades mecânicas para uma dosagem de TEOS de 7% e o tempo de prensagem de 8 minutos.

Portanto, a preparação de híbridos de fibras de celulose com nanopartículas de sílica, através do processo sol-gel, torna-se interessante, do ponto de vista do desenvolvimento de uma nova tecnologia de aplicação desse material como reforço em compósito de amido termoplástico.

3 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do exposto, ficou clara a necessidade de testar algumas variáveis da síntese sol-gel na deposição de nanopartículas de sílica sobre a superfície de fibras de celulose, a fim de otimizar o processo de modificação, e de avaliar o desempenho e a influência dessas fibras modificadas na estabilidade térmica, resistência à tração e na adsorção de umidade dos compósitos de TPS.

A partir dos resultados obtidos nos dois artigos apresentados na segunda parte desta dissertação, são apresentadas as seguintes conclusões:

A modificação da superfície das fibras de polpa celulose de *Eucalyptus* pela deposição de nano-sílica (SiO_2) foi alcançada em todas as condições testadas (Figura 2, pag. 48). O aumento do tempo de reação ocasionou uma tendência de aumento do diâmetro das nanopartículas e do recobrimento das fibras (Tabela 2, pag. 49 e Figura 5, pag. 51). As nanopartículas de SiO_2 alteraram a estrutura química da superfície das fibras de celulose (Figura 6, pag. 53), melhorando a estabilidade térmica do material, resultando em aumento da sua temperatura de início de degradação em cerca de 10-15 °C (Figura 7, pag. 54) e diminuindo a capacidade de adsorção de umidade da fibra modificada em até 50%, quando comparada com a fibra não modificada (Figura 8, pag. 56).

As adições de fibras de polpa celulose melhoraram a resistência à tração (Figura 4, pag. 75) e diminuíram a capacidade de adsorção de umidade dos compósitos de TPS (Figura 7, pag. 80), sendo que o maior teor de fibras (10%) foi o que proporcionou os melhores resultados em comparação ao TPS puro (Figura 5, pag. 76). Embora, a deposição de nanopartículas de SiO_2 tenha diminuído os grupos hidroxílicos livres na superfície da fibra, prejudicando a interação entre a fibra modificada e a matriz de TPS (Figura 6, pag. 79), o aumento da flexibilidade dos compósitos com fibras modificadas em relação aos

compósitos com fibras não modificadas pode ser um parâmetro indicativo para aplicações desse material.

Assim, o presente trabalho contribui para o melhor entendimento do uso de fibras de celulose em múltiplas aplicações. Esses resultados indicam potencial para investigações em curso, na direção de outras estratégias de modificação e aplicação de fibras modificadas, e para compreender os principais mecanismos que influenciam o desempenho físico e mecânico de materiais à base de celulose e a sua interação com distintas matrizes na confecção de compósitos. A modificação das fibras usadas neste trabalho conduziu a características morfológicas e estruturais distintas das fibras de polpa celulose sem tratamento, que tem potencial para serem utilizadas como reforço em outras matrizes mais hidrofóbicas para diferentes aplicações.

REFERÊNCIAS

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557-565, Fev. 2008.

ASHORI, A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4661-4667, Jul. 2008.

ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Polypropylene cellulose-based composites: the effect of bagasse reinforcement and polybutadiene isocyanate treatment on the mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, n. 4, p. 1684-1689, Fev. 2009.

ASHORI, A. et al. Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 413-418, Set. 2012.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science-Polymer**, v. 44, n. 3, p. 231-274, Ago. 2004.

BACIC, A.; HARRIS, P. J.; STONE, B. A. Structure and function of plant cell walls. In: STUMPF, P. K.; Conn, E.E. (Org.). **The Biochemistry of Plants: a comprehensive treatise**. New York: Ed. Academic Press Inc. (London) Ltda., 1988, p. 297-371.

BALAZS, A. C.; EMRICK, T.; RUSSELL, T. P. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet. **Science**, v. 314, n. 5802, p. 1107-1110, Nov. 2006.

BOS, H. L.; VAN DEN OEVER, M. J. A.; PETERS, O. C. J. J. Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 8, p. 1683-1692, Abr. 2002.

BOURMAUD, A.; BALEY, C. Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fiber composites after recycling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 3, p. 297-305, Mar. 2009.

CANEVAROLO, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: _____. (Org.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Ed. Artliber, 2003. p. 263-284.

CARUSO, F.; CARUSO, R. A.; MOHWALD, H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. **Science**, v. 282, n. 5391, p. 1111-1114, Nov. 1998.

CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A.S.; AGNELLI, J. A. M. A first insight on composites of thermoplastic starch and Kaolin. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 2, p. 189-194, Jun. 2001.

CARVALHO, A. J. F. et al. Thermoplastic starch modification during melt processing: hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 4, p. 387-390, Dez. 2005.

CASERI, W. Nanocomposites of polymers and inorganic particles. In: KICKELBICK, G. editor. **Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2007. p. 49-83.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, v.1, 2002.

CHEN, H.; WANG, L.; CHIU, W. Synthesis and characterization of MEH-PPV/nanosized titania hybrids prepared via in situ sol-gel reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 2, p. 551-556, Jan. 2008.

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

CORRADINI, E. et al. **Amido Termoplástico**. São Carlos: Documento 30 Embrapa Instrumentação Agropecuária, p. 27, 2007.

DA RÓZ, A. L. et al. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, n. 6, 2001, Gramado. **Anais...** Gramado: [s.n.], 2001, p. 1544-1547.

DENARDIN, C.; SILVA, L. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 3, p. 945-954, Mai./Jun. 2009.

DHARMARAJ, N. et al. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor. **Materials Science and Engineering B**, v. 128, n. 1-3, p. 111-114, Mar. 2006.

DUO, S. et al. Polydimethylsiloxane/silica hybrid coatings protecting kapton. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 3, p. 1093-1098, Dez. 2008.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 5, p. 1552-1596, Nov. 2012.

FORSSELL, P. M. et al. Phase and glass transition behavior of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v.34, n. 4, p. 275-282, Dez. 1997.

GEORGOPOULOS, S. T. et al. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 2, p. 303-312, Nov. 2005.

GÓMEZ-ROMERO, P.; SANCHEZ, C. Hybrid materials, functional applications. An introduction. In: Gómez-Romero, P.; Sanchez, C. (Org.). **Functional hybrid materials**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. p. 1-14.

HAAS, K. H. Hybrid inorganic-organic polymers based on organically modified Si-alkoxides. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, n. 9, p. 571-582, Set. 2002.

HABIBI, Y. et al. Bionanocomposites based on poly(caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ringopening polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 5002-5010, Set. 2008.

HEMAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 2, p. 107-114, Abr./Jun. 2003.

HOU, A.; YU, J.; SHI, Y. Preparation and surface properties of the polysiloxane material modified with fluorocarbon side chains. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 6, p. 1696-1700, Jun. 2008.

HOU, A.; ZHOU, M.; WANG, X. Preparation and characterization of durable antibacterial cellulose biomaterials modified with triazine derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 328-332, Jan. 2009.

HULLEMAN, S. H. D.; JANSSEN, F. H. P.; FEIL, H. The role of water during plasticization of native starches. **Polymer**, v. 39, n. 10, p. 2043-2048, Mai. 1998.

JOSHI, S. V. et al. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 371-376, Set. 2004.

KABIR, M. M. et al. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites: Part B**, v. 43, n.7, p. 2883-2892, Out. 2012.

KICKELBICK, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 1, p. 83-114, Jan. 2003.

KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A. Polymer nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 24, p. 3252-3256, Dez. 2007.

LI, Q. et al. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cell operating above 100 °C. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 26, p. 4896-4915, Dez. 2003.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 4, p. 570-578, Abr. 2008.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, Dez. 2009.

LIU, K.; TIAN, Y.; JIANG, L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 4, p. 503-564, Mai. 2013.

LONGIERAS, A. et al. An inert solid medium for simulation of material biodegradation in compost and achievement of carbon balance. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 2, p. 187-194, Fev. 2004.

MARTINS, M. G. I. et al. New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 13, p. 2163-2168, Out. 2009.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. **Biomacromolecules**, Washington, v. 3, n. 5, p. 1101-1108, Jul. 2002.

MEGIATTO Jr, J. D. et al. Sisal chemically modified with lignins: correlation between fibers and phenolic composites properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 6, p. 1109-1121, Jun. 2008.

MEUSER, F.; MANNERS, D. J.; SEIBEL, W. **Plant Polymeric carbohydrates**. 1 ed. Royal Society of Chemistry (Bookcraft-Bath Ltda), 1993.

MO, X. Z. et al. Studies on the properties of banana fibers-reinforced thermoplastic cassava starch composites: Preliminary results. **Advanced Materials Research**, v. 87-88, p. 439-444, Dez. 2010.

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

MULINARI, D. R. et al. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 2, p. 214-219, Fev. 2009.

MUSYANOVYCH, A. et al. Preparation of biodegradable polymer nanoparticles by miniemulsion technique and their cell interactions. **Macromolecular Bioscience**, v. 8, n. 2, p. 127-139, Fev. 2008.

NICOLAI, F. N. P.; BOTARO, V. R.; CUNHA LINS, V. F. Effect of saline degradation on the mechanical properties of vinyl ester matrix composites reinforced with glass and natural fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 4, p. 2494-2502, Fev. 2008.

NOZAWA, K. et al. Smart control of Monodisperse Stober silica particles: effect of reactant addition rate on growth process. **Langmuir**, v. 21, n. 4, p. 1516-1523, Dez. 2005.

OHNO, T. et al. Size effect of TiO₂-SiO₂ nano-hybrid particle. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 119-123, Jan. 2009.

PINTO, R. J. B. et al. Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly. **Composites Science and Technology**, v 68, n. 3-4, p.1088-1093, Mar. 2008.

PRACHAYAWARAKORN, L.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 425-433, Jun. 2010.

RAMIRES, E. C. et al. Biobased composites from glyoxal-phenolic resins and sisal fibers. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1998-2006, Mar. 2010.

SAMUNEVA, B. et al. Sol-gel synthesis and structure of silica hybrid biomaterials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 2-9, p. 733-740, Jan. 2008.

SANCHEZ, C. et al. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3559-3592, Ago. 2005.

SCHADLER, L. S. et al. Designed interfaces in polymer nanocomposites: a fundamental viewpoint. **Materials Research Society Bulletin**, v. 2, n. 4, p. 335-340, Abr. 2007.

SCHAEFER, D. W.; JUSTICE, R. S. How nano are nanocomposites. **Macromolecules**, v. 40, n. 24, p. 8501-8517, Nov. 2007.

SILVA, M. C. et al. Processamento de amido de milho em câmara de mistura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 2, p. 303-310, Abr./Jun. 2004.

SKREEKUMAR, P. A. et al. Surface-modified sisal fiber-reinforced eco-friendly composites: mechanical, thermal and diffusion studies. **Polymer Composites**, v. 32, n. 1, p. 131-138, Jan. 2011.

STADING, M.; RINDLAV-WESTLING, Å.; GATENHOLM, P. Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 209-217, Jul. 2001.

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

SUN, Q.; DENG, Y. Morphology studies of polyaniline lengthy nanofibers formed via dimmers copolymerization approach. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 11, p. 3402-3408, Nov. 2008.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 p. Tese (Doutorado em Ciência Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2007.

TESTER, F. R.; KARKALAS, J. The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches. **Starch/Stärke**, v. 53, n. 10, p. 513-519, Out. 2001.

TRINDADE, W. G. et al. Ionized-air-treated curaua fibers as reinforcement for phenolic matrices. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 6, p. 521-528, Jun. 2008.

TRIPATHI, B. P.; SHAHI, V. K. Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 7, p. 945-979, Jul. 2011.

VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papelreira. **O Papel**, São Paulo, p. 50-61, Ago. 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; ESSER, P. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastics sheets. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 34, n. 9, p. 1665-1689, Set. 1997.

WU, C. M.; XU, T. W.; LIU, J. S. Charged hybrid membranes by the sol–gel approach: present states and future perspectives. In: NEWMAN, A. M. (Org.). **Focus on solid state chemistry**. NY, USA: Nova Science Publishers Inc., 2006. p. 1-44.

XIA, Y. et al. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. **Advanced Materials**, v. 12, n. 10, p. 693-713, Mai. 2000.

XIE, K.; HOU, A. Synthesis, properties and application of cationic reactive disperse dyes containing quaternary group. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, n. 3, p. 436-439, Fev. 2008.

XIE, K.; HOU, A.; WANG, X. Dyeing and diffusion kinetics of modified cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 4, p. 646-651, Jun. 2008.

XIE, K.; LIU, Y.; LI, X. Synthesis and properties of the novel surface-active dyes containing fluorocarbon groups: Part 1. Synthesis and dyeing properties of the novel surface-active dyes on silk fabric. **Materials Chemistry and Physics**, v. 105, n. 2-3, p. 199-203, Out. 2007.

XIE, K.; YU, Y.; SHI, Y. Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 4, p. 799-805, Nov. 2009.

XUE, Y. et al. Temperature and loading rate effects on tensile properties of kenaf bast fiber bundles and composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, n. 3, p. 189-196, Abr. 2009.

YIN, Y.; WANG, C. Water-repellent functional coatings through hybrid SiO₂/HTEOS/CPTS sol on the surfaces of cellulose fibers. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 417, p. 120-125, Jan. 2013.

ZENG, K.; LIU, Y.; ZHANG, S. Poly(ethylene imine) hybrids containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes: Preparation, structure and properties. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 12, p. 3946-3956, Dez. 2008.

ZOU, H.; WU, S.; SHEN, J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 9, p. 3893-957, Out. 2008.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS**ARTIGO 1 - EVALUATION OF REACTION FACTORS FOR DEPOSITION OF SILICA (SiO₂) NANOPARTICLES ON CELLULOSE FIBERS**

Joabel Raabe^{a*}; Alessandra de Souza Fonseca^a; Lina Bufalino^a; Caue Ribeiro^b; Maria Alice Martins^b; José Manoel Marconcini^b; Gustavo Henrique Denzin Tonoli^a

^a *Department of Forest Science. Universidade Federal de Lavras, C. P. 3037, 37200-000, Lavras, MG, Brazil. *Corresponding author. Phone/Fax: + 55 35 3829-1411, email: joabeljr@hotmail.com*

^b *Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, Caixa Postal 741, São Carlos, SP. CEP 13560-970, Brazil.*

ABSTRACT

This study aimed to evaluate reaction conditions for deposition of SiO₂ nanoparticles on the surface of cellulose fibers, and their influence on moisture absorption of the hybrid organic-inorganic material formed. SiO₂ nanoparticle deposition was done with the sol-gel process testing four reaction times (2, 12, 18 and 24 h) and three contents of the tetraethyl-orthosilicate (TEOS) precursor (1.9, 4.2 and 8.4 g.g⁻¹ of cellulose fiber). Modification time and TEOS content directly influence the amount of Si deposited on the fiber surface, nanoparticle diameter distribution, thermal stability, and resistance to moisture absorption. There is a tendency of slight increase of nanoparticle size and the amount of Si deposited with increasing reaction time. SiO₂ nanoparticles were bonded on the surface of the cellulose fibers and are able to improve thermal stability of the material, increasing onset degradation temperature. The moisture absorption capacity of the modified cellulose fiber was reduced up to 50%.

KEYWORDS: vegetable fibers; cellulose treatment; hybrid nanocomposites; moisture absorption.

1 INTRODUCTION

Cellulose fibers from wood and annual crops are widely available in most developing countries. They provide several advantages in comparison to synthetic fibers, such as low density, renewability, variety of sources and properties, and low cost. Natural fibers are hence suitable to be used as reinforcement in polymeric and cement matrices as often proved in the literature (Belgacem & Gandini, 2008; Sabu & Pothan, 2008; Savastano Jr., John, Agopyan, & Moslemi, 2010; Böer, Holliday, & Kang, 2014). However, the main disadvantages of using those fibers as reinforcements are: (i) dimensional instability due to high hydrophilic nature of the cellulose fibers, which easily absorbs water from the environment (Tonoli et al., 2013); and (ii) chemical incompatibility with most polymeric matrices, which results in poor stress transference in the fiber-matrix interface (Doan, Gao, & Mader, 2006; Kabir, Wang, Lau, & Cardona, 2012; Campos et al., 2012). Modifications of the fiber surface and structural properties by physical and chemical processes are mainly based on the reactivity of the cellulose hydroxyls, and may be an interesting alternative to improve fiber water resistance (Liu, Xie, Yu, Chena, & Li, 2009; Kalia, Kaith, & Kaur, 2009; Skreekumar, Kuruvilla, Unnikrishnan, & Sabu, 2011; Faruk, Bledzki, Fink, & Sain, 2012; Kabir et al., 2012).

Hybrid organic-inorganic materials may be produced by nanoparticle deposition on the fiber surface. Those treatments aim to decrease water absorption, by reducing the amount of free hydroxyl groups, and to improve mechanical properties of the hybrid material and of the ensuing composites (Pinto, Marques, Barros-Timmons, Trindade, & Pascoal Neto, 2008; Ashori, Sheykhnazari, Tabarsa, Shakeri, & Golalipour, 2012; Shi, Lu, Guo, Zhang, & Cao, 2013). The sol-gel process is one of the main methodologies to modify cellulose fibers with inorganic materials. This process is based on hydrolysis and condensation

reaction (*in situ*) of the inorganic precursor on an organic surface. The process allows strong chemical interactions to be formed, besides keeping the precursor properties (Sanchez, Julián, Belleville, & Popall, 2005). The synergy effect of the process generates materials with new properties and potential applications (Balazs, Emrick, & Russell, 2006; Krishnamoorti & Vaia, 2007; Caseri, 2007; Schadler, Kuar, Benicewicz, Lewis, & Harton, 2007; Schaefer & Justice, 2007). Factors such as the water/precursor proportion (molar ratio), the use of any type of catalyst (acid or alkaline), the temperature of reaction and the solvent type, strongly influence the kinetic reaction and the structure and morphology of the new material formed by the sol-gel process (Tripathi & Shahi, 2011). However, there is a lack of information about the influence of the reaction factors (time of reaction and precursor concentration) on the size distribution of the nanoparticles obtained, on the thermal properties and on the moisture absorption of the hybrid (cellulose + SiO₂) material formed. These aspects need to be addressed for each hybrid produced, since the application of this process in order to modify fibers surface properties may modify other properties, such thermal stability and morphology.

Therefore, this study aimed to evaluate the effect of sol-gel synthesis variables for the surface modification of cellulose fibers, through the in-situ synthesis of SiO₂ nanoparticles chemically bonded to the fiber surface. The modification effectivity was evaluated through the analysis of thermal properties and moisture absorption of the hybrid organic-inorganic materials formed, giving optimized conditions to this process.

2 METHODOLOGY

2.1 Material

Eucalyptus cellulose fibers were obtained from the commercial kraft pulping process, with average fiber length of 0.81 ± 0.01 mm and average width of 15.9 ± 0.3 μm . Chemical composition of the fibers was cellulose (86.3%), hemicelluloses (12.9%), ashes and extractives (0.8%).

The inorganic precursor tetraethyl orthosilicate ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ – TEOS, 98%) for SiO_2 synthesis was furnished by Sigma Aldrich. The synthesis catalyst was ammonium hydroxide (NH_4OH – 30% v.v⁻¹). Ethanol solvent ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – 95% P.A.) was obtained from Neon. Potassium sulfate (K_2SO_4) was supplied by Vetec and it was used for humidity control in the moisture absorption test.

2.2 Deposition of the SiO_2 nanoparticles on the cellulose fibers

Cellulose fibers were kept in deionized water under mechanical stirring for 24 h in order to achieve total disintegration of the cellulose pulp sheets and proper fiber dispersion. Water to fiber consistency for this dispersion was $100 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Modification of the cellulose fibers with the deposition of the SiO_2 nanoparticles was carried out by the sol-gel process, based on previous studies (Pinto et al., 2008; Ashori et al., 2012). 0.5 g of cellulose fibers was immersed in a solution composed of 42.5 mL of ethanol, 4.5 mL of deionized water, and 0.75 mL of ammonium hydroxide. Constant and moderate mechanical stirring (300 rpm) was kept for 2 h, after which TEOS solution was slowly added drop-by-drop and a solution with fiber consistency of $100 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ was achieved. Four reaction times (2, 12, 18 and 24 h) and three TEOS contents (1.9, 4.2 and 8.4 g of TEOS per g of cellulose pulp fiber) were tested, as presented in Table 1. All modifications were performed at room conditions (around 25 °C and 70% RH).

Table 1. Fiber modification conditions

Samples	Time of reaction (h)	TEOS content (g.g ⁻¹)
Control	-	-
T ₂ C _{1.9}		1.9
T ₂ C _{4.2}	2	4.2
T ₂ C _{8.4}		8.4
T ₁₂ C _{1.9}		1.9
T ₁₂ C _{4.2}	12	4.2
T ₁₂ C _{8.4}		8.4
T ₁₈ C _{1.9}		1.9
T ₁₈ C _{4.2}	18	4.2
T ₁₈ C _{8.4}		8.4
T ₂₄ C _{1.9}		1.9
T ₂₄ C _{4.2}	24	4.2
T ₂₄ C _{8.4}		8.4

The resultant modified fibers were vacuum filtered and thoroughly washed with deionized water until the filtered water becomes clean. The modified fibers were conditioned between filter paper sheets and kept in a desiccator for 24 h.

Afterwards, the modified fibers were pressed under 3.3 MPa for 5 min in order to obtain a fiber sheet with flat surface. The fiber sheets were dried at 60 °C for 48 h before characterization.

2.3 Scanning electron microscopy (SEM)

Morphological characteristics of the fibers were evaluated by SEM micrographs in a JEOL JSM-6510 microscope with a tungsten filament operating at 15 kV.

An energy dispersive spectroscopy (EDS) system (model JEOL 6742A - Ultradry Silicon Drift) with an active area of 10 mm² and 132 eV resolution was used to detect and semi-quantification of SiO₂ particles at the fiber surface.

Average percentage of Si (% by mass) was obtained after five scans per sample in a 1 μm² area. The fiber samples were bonded over a carbon tape on the

metallic stubs and carbon coated (for EDS measurements) and gold coated (for MEV observations) before analyses.

Measurements of the SiO₂ nanoparticle diameters were performed using the *Image J* software, as reported in Mori et al. (2014). About 100 measurements were made for each condition in the SEM representative images, in order to obtain the diameter distribution of the nanoparticles at the cellulose fiber surface.

2.4 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR of the samples was recorded with a FTIR Perkin Elmer (Spectrum 1000) equipped with Spectrum v5-3.1 software to compare the chemical structure of unmodified and modified cellulose fibers. The samples were ground into powders with KBr at a proportion of 1:100 (w:w), and pressed to form the sample disks. 16 scans were performed in the spectral range of 400–4000 cm⁻¹ with 1 cm⁻¹ resolution at the transmittance mode.

2.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

Raw and modified fibers were subject to thermogravimetric analysis (TGA) in a TA Instruments analyzer (model Q500) as proposed in Tonoli et al. (2012). The samples with around 7 mg were heated in a Pt crucible from 25 to 600 °C in synthetic air flowing at 60 mL.min⁻¹, and heating rate of 10 °C.min⁻¹.

2.6 Moisture absorption analysis

Three samples of each modification condition (2.0x1.0x0.1 cm) were pre-dried overnight at 105 °C, weighted and placed in hermetically closed containers with 97±2% of relative humidity (RH) and 20±2 °C, using a saturated potassium sulfate solution, as prescribed by the ASTM E104 (2012) standard. The moisture absorbed by the samples along the time was determined by weighting (0.0001 g

precision) them at successive intervals until they reached a constant weight. The amount of moisture absorbed (MA) by the samples was calculated as follows (Eq. 1):

$$MA(\%) = [(M_t - M_0) / M_0] \times 100 \quad (1)$$

Where, M_0 and M_t are the initial mass of the sample (prior to exposure to moisture) and the sample mass after t hours of exposure to moisture (97 ± 2 % RH), respectively. Each data point represents an average of three samples.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Morphology of the SiO₂ nanoparticles on the cellulose fibers

Raw cellulose fibers presented smooth and uniform surface, basically comprised of carbon (C) and oxygen (O), with small and negligible amounts of sodium (Na), aluminum (Al) and silicon (Si) and a characteristic Si peak (Figure 1a). SEM and EDS analyses of the modified fibers (Figure 1b) show the SiO₂ nanoparticles deposited on the fiber surface, as observed by the increase of the Si peak in the EDS measurement, which proves the effective modification with SiO₂ nanoparticles well dispersed at the fiber surface. This SiO₂ deposition is caused by the hydrolysis of the TEOS precursor and subsequent condensation of the resultant hydroxyls groups on the surface of the fibers (Xie, Yu, & Shi, 2009; Tripathi & Shahi, 2011). Although no information was available from EDS measurements about the thickness or degree of SiO₂ covering, the results strongly suggest that a hybrid cellulose+SiO₂ composite was formed since Si peak was remarkably intense in relation to C and O peaks (Tonoli et al., 2009). Pinto et al. (2008) and Ashori et al. (2012) have also shown the efficiency of the TEOS precursor to modify cellulose fiber.

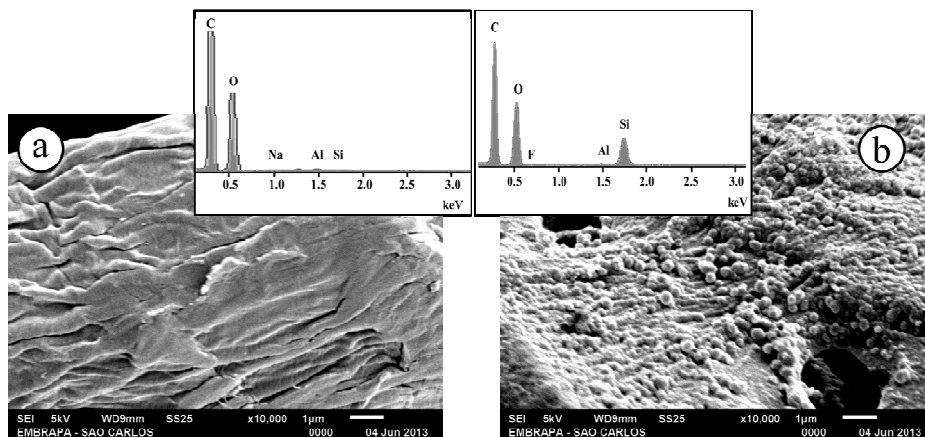


Figure 1. SEM images and EDS measurements of: (a) unmodified and (b) modified cellulose fibers ($T_{12}C_{4.2}$).

Figure 2 shows semi-quantitative data (from EDS measurements) of the Si content (by mass) deposited on the cellulose fibers under different reaction conditions. The Si content of all the modified fibers was far higher in relation to control sample. No remarkable increase in the average Si content was observed when modification time varied from 2 to 18 h, but a higher percentage of Si deposited was observed after 24 h of reaction. In general, 4.2 g.g⁻¹ of TEOS was the most efficient level for adhering SiO₂ on fiber surface.

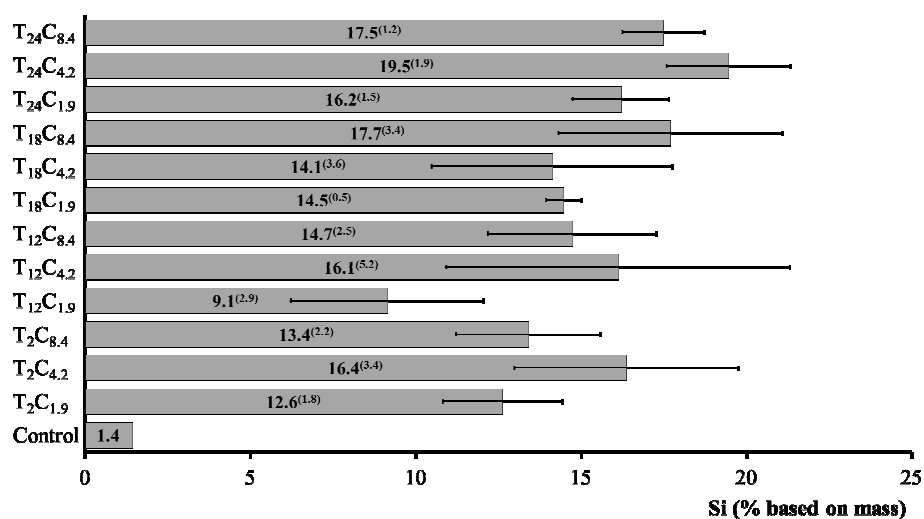


Figure 2. Average values and standard deviation (in parenthesis) of the content of Si (by mass) deposited on the fiber surface.

SEM micrographs of the modified fibers were analyzed using the “Image J” software in order to investigate the diameter of the SiO₂ particles deposited on the fiber surface (Table 2). Average particle diameter was over 100 nm for all modification conditions. The lowest (131 ± 37 nm) and highest values (271 ± 52 nm) were found for T₁₂C_{1.9} and T₂₄C_{4.2}, respectively. Except for the time of 12 h, the concentration of 4.2 g.g⁻¹ of TEOS resulted in the higher diameter values of the particles. The increase in the particle diameter with the increase of reaction time was observed for all TEOS contents; hence the results assure that variations in this parameter are clearly relevant. Figure 3 shows the linear relation ($R^2=0.76$) between average diameter of the SiO₂ nanoparticles and Si content (by mass) deposited on the cellulose fiber surface. This result may allow predicting SiO₂ particle diameter, based on the content of Si (measured by EDS semi-quantification) deposited on the fiber surface, if the modification conditions proposed in this work are kept the same.

Table 2. Average diameter (in nm) and standard deviation of the SiO₂ particles deposited on the fiber surface.

Conditions	C _{1.9}	C _{4.2}	C _{8.4}
T ₂	149±35	160±58	147±49
T ₁₂	131±37	166±55	178±50
T ₁₈	158±35	192±45	147±47
T ₂₄	165±54	271±52	161±45

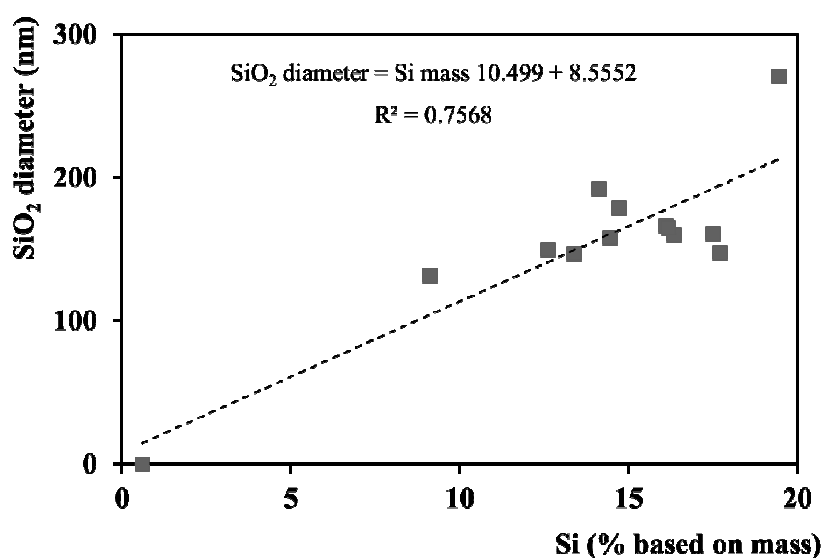


Figure 3. Relation between average SiO₂ diameter (nm) of the nanoparticles and the content of Si (% by mass) determined by EDS measurements on the fiber surface.

The TEOS content of 4.2 g.g⁻¹ resulted in the highest Si content (by mass) deposited and higher average diameter of the SiO₂ nanoparticle for all reaction times. The water:precursor ratio is one of the main factors that influence the kinetics of hydrolysis and poly-condensation reactions (Tripathi & Shahi, 2011). The accumulated frequency of the SiO₂ nanoparticle diameter deposited on the fiber surface was determined in order to verify the effect of modification

conditions on the diameter distribution of the nanoparticles (Figure 4). The TEOS content of 8.4 g.g^{-1} resulted in the higher amount of particles (around 70%) with diameter values below 150 nm, which in turn may provide higher surface area, except for 12 h of time reaction. In this case (for 12 h of time reaction) the higher amount of particles with lower diameter was obtained for the concentration of 1.9 g.g^{-1} . This result may be important in future works on fiber modification destined to composite reinforcement.

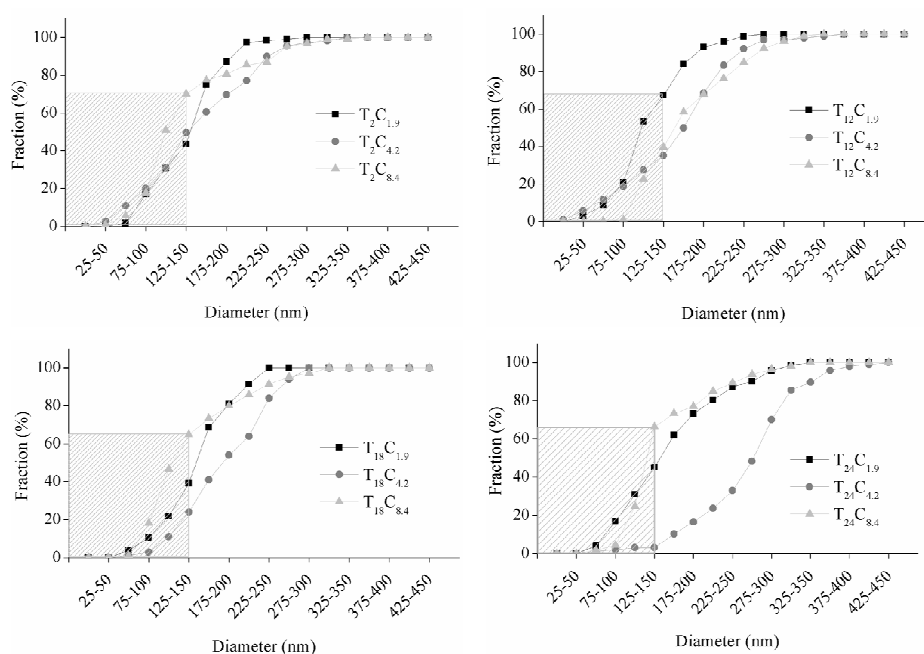


Figure 4. Accumulated diameter distribution of SiO_2 nanoparticles deposited on the fiber surface.

The SEM images (Figure 5) show the dispersion of the SiO_2 particles on the surface of the cellulose fibers treated under different conditions. The images were selected on the basis of morphological differences found between the modified fibers. The SiO_2 nanoparticles were clearly observed in the samples

$T_2C_{1.9}$ (Figure 5a) and $T_{12}C_{1.9}$ (Figure 5b), probably due to the lower content of Si deposited onto the fibers (Figure 2), which led to good dispersion and individualized particles at the fiber surface. The nanoparticles in these conditions ($T_2C_{1.9}$ and $T_{12}C_{1.9}$) are lower in diameter than in the sample $T_{24}C_{4.2}$ (Figure 5d). The fibers treated under the condition $T_{18}C_{8.4}$ seems to present a uniform coating layer, with almost no space between the deposited nanoparticles (Figure 5c).

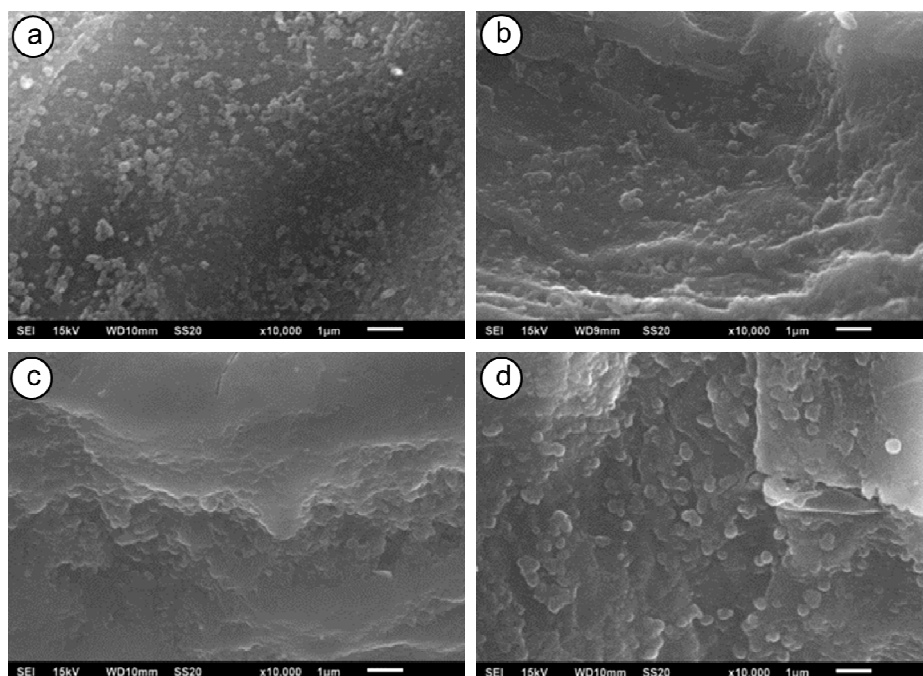


Figure 5. SEM analysis of modified fibers from conditions (a) $T_2C_{1.9}$, (b) $T_{12}C_{1.9}$, (c) $T_{18}C_{8.4}$ and (d) $T_{24}C_{4.2}$.

3.2 FTIR results

The typical FTIR spectra obtained for unmodified and modified ($T_{18}C_{8.4}$) fibers are depicted in Figure 6. The FTIR spectra for the other conditions of fiber modification feature the same profile as the spectra shown in Figure 6b, however

with a small variation in the intensity of the peaks. In this case, it was used the $T_{18}C_{8.4}$ condition as the typical condition to show the structural modification occurred on the fiber. Both spectra presented a wide band in the region between 3600 and 3200 cm^{-1} , which is characteristic from vibrations of the OH groups present in the cellulose molecules. The 2903 cm^{-1} band is related to stretching of aliphatic C-H from methyl groups. The peak between 1800 and 1600 cm^{-1} may be related to both stretching of C=O from carbonyl groups found in hemicelluloses or water adsorption in cellulose fibers (peak at 1635 cm^{-1}). The peak at 1635 cm^{-1} related to water adsorption of the fibers (Ashori et al., 2012) was remarkably reduced with fiber modification (Figure 6b). This result may be mainly attributed to the reduction of the hydrophilic character provided by the silica nanoparticles. The bands between 1350 to 1150 cm^{-1} presented peaks related to deformations of C-OH, C-H and C-O-C groups of cellulose and hemicelluloses. Changes in this region may be related to hemicelluloses removal since they are partially solubilized at low alkali concentrations used in the present reaction condition (Corrales et al., 2007).

The FTIR spectra of the modified fibers (Figure 6b) shows the three main typical silica bands detectable in the regions near to 450 cm^{-1} , 800 cm^{-1} and 1100 cm^{-1} , which are attributed to stretching vibration of Si-O-Si, Si-O-Si and Si-O-C, respectively (Naghsh, Sadeghi, Moheb, Chenar, & Mohagheghian, 2012; Lu et al., 2013). The presence of those peaks strongly suggests that chemical bonding between cellulose and silica was formed after superficial modification (Nassar et al., 2007; Machado et al., 2011; Ashori et al., 2012; Shi et al., 2013).

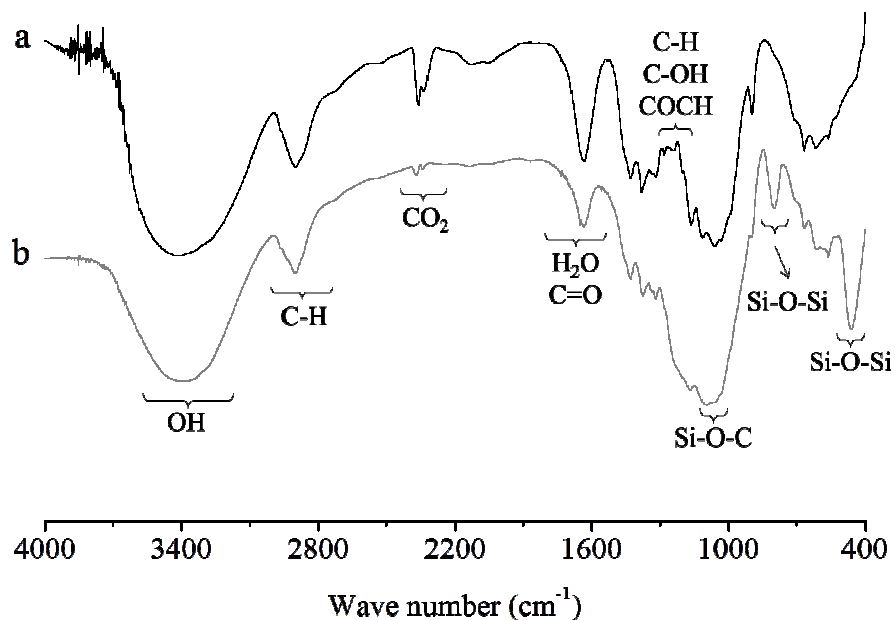


Figure 6. FTIR spectra of: (a) unmodified; and (b) modified ($T_{18}C_{8.4}$) fibers.

3.3 Thermal properties

Thermogravimetric (TG) curves of the unmodified and modified cellulose fibers are presented in Figure 7. Thermal properties of the cellulose fibers should be investigated when it is important to evaluate their potential as reinforcement in thermoplastic polymers that processing requires temperatures above 200 °C. Also, this property can reveal the nanoparticle – fiber interaction, since dislocations in thermal events are expected if novel strong bondings are present. For all modifying conditions, thermal decomposition occurs in three stages. The first one ranges between room temperature and 150 °C and it is related to sample dehydration (Yildiz & Gumuskaya, 2007) and volatile releases (Beg & Pickering, 2008). Mass loss related to dehydration varies between 3 and 8%. The second stage is related to decomposition of the fiber structure. Hemicelluloses present amorphous structure and, hence are the first components to degrade (at

around 200-260 °C) (Yao, Wu, Lei, Guo, & Xu, 2008), while cellulose decomposes between 240 and 350 °C (Prins, Ptasinski, & Janssen, 2006). The highest mass loss (50-70%) occurred in this second stage, whose the temperature decomposition ranges between 200 and 340 °C, depending on the modification condition. The third stage of decomposition occurs between 340 and 500 °C due to oxidation of remaining organic material. In some cases the thermal degradation steps are not so easily identified/isolated, because of the complexity of degradation reactions (Corradini, Imam, Agnalli, & Mattoso, 2009).

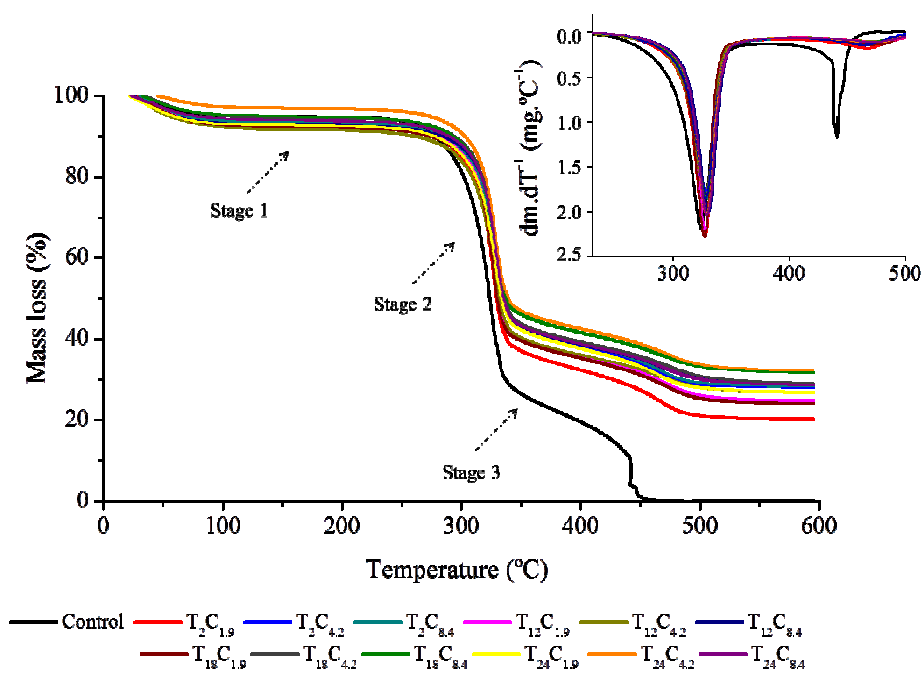


Figure 7. TG and DTG (detail) curves and degradation stages of unmodified and modified fibers.

Results from thermal analysis show that deposition of the SiO₂ nanoparticles contributes to improve thermal stability of the cellulose fibers, since increased the onset degradation temperature (detail in the DTG curves of Figure 7).

Furthermore, the high mass loss ratio (detail in the stage 2 of Figure 7) was slightly in lower temperatures in unmodified fibers. The higher the content of SiO₂ nanoparticles, the higher was the thermal stability. The remaining waste in the modified fibers at 600 °C varied from 20.2% (for T₂C_{1.9}) to 32.1% (for T₂₄C_{4.2}), corroborating with the behavior observed in the EDS measurements of the Si content (Figure 2). Those values are far higher than the value found for unmodified fiber (around 1% of residual mass) and are certainly related to the Si inorganic species adhered to the organic fibers.

3.4 Moisture absorption

Most samples had their mass gain stabilized after 288 h of exposition to controlled humidity. After mass stabilization was reached, unmodified fibers showed remarkable higher moisture absorption (25.0±0.5%) in relation to modified fibers. Only cellulose fibers modified by T₁₂C_{4.2}, T₁₂C_{8.4}, T₂₄C_{1.9} and T₂₄C_{4.2} conditions have reached the mass stabilization after 384 h, while T₁₈C_{4.2} and T₁₈C_{8.4} samples achieved the stability of the moisture absorption after 480 h. Deposition of SiO₂ nanoparticles have decreased the hydrophilic character of the cellulose fibers. Nevertheless, the results did not show a clear relation between time reaction and moisture absorption of the fibers (Figure 8). This result may be partially attributed to heterogeneity in diameter and distribution of SiO₂ particles in the different modification conditions, which directly influences hydrophilic capacity of the fibers. Fibers modified using 18 h of reaction presented the lower moisture absorption (between 12.3% and 13.0%), which corroborate with the finding reported in the previous sections where the fibers modified under the T₁₈C_{8.4} condition presented a uniform SiO₂ coating layer on the fiber surface, when compared to their counterparts. Furthermore, increasing the TEOS content seems to decrease moisture absorption, as expected due to the decrease of the free hydroxyls available at the fiber surface when SiO₂ particles are present.

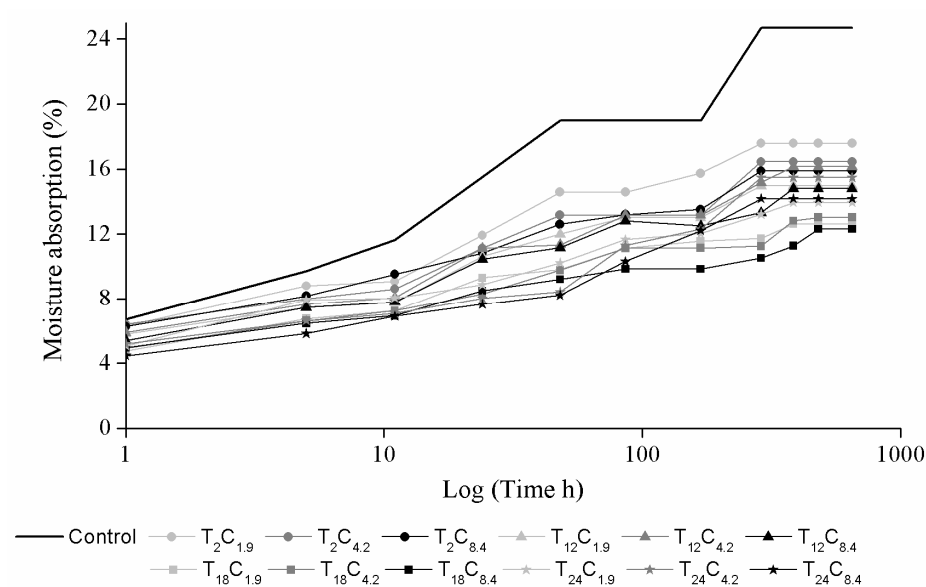


Figure 8. Moisture absorption of unmodified and modified fibers.

Apart from improving thermal and moisture absorption properties, it is expected that deposition of SiO₂ particles on cellulose fiber surface improve the dispersion of the cellulose fibers when applied as composite reinforcement in apolar matrices. This is because the reduction of the free hydroxyl groups available at the fiber surface, which decreases the strong interactions between fibers. Other benefits from using these modified fibers include the improvements in dimensional stability of the fibers, and the increase in the fiber surface area. As a result, increases in the interaction between composite phases may lead to the improvement of the mechanical strength (Mathew, Oksman, & Sain, 2005). These results are very interesting for ongoing research in the direction of fiber modification strategies for application of the cellulose fibers as durable reinforcement in different advanced composites.

4 CONCLUSIONS

Surface modification of cellulose fibers by SiO₂ nanoparticle deposition was successfully achieved for all conditions proposed in this work. However, modification time and TEOS precursor content directly influence the amount of Si deposited on the fiber surface, the nanoparticle diameter distribution, the fiber thermal stability and the moisture resistance. There is a tendency of increase of nanoparticle size and the amount of Si deposited with increasing reaction time. SiO₂ nanoparticles chemically bonded on the surface of the cellulose fibers and they were able to improve the thermal stability of the material, with the increase of the onset degradation temperature of the modified fibers in approximately 10-15 °C. The moisture absorption capacity of the modified cellulose fiber was reduced up to 50%. The present work contributes to the widespread use of the cellulose fibers, and these results are very interesting for ongoing research in the direction of other fiber modification strategies, and for understanding the major mechanisms that influence the mechanical and physical performance of cellulose based materials. The fiber modification used here led to distinct morphological and structural characteristics of the cellulose fiber, which can be used to engineer polymeric composites for different applications.

5 ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support for this research project was provided by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (Capes) and Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), in Brazil. Thanks also to Rede Brasileira de Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos (Religar).

REFERENCES

- Ashori, A., Sheykhnazari, S., Tabarsa, T., Shakeri, A., & Golalipour, M. (2012). Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 90, 413–418.
- Balazs, A. C., Emrick, T., & Russell, T. P. (2006). Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet. *Science*, 314, 1107–1110.
- Beg, M. D. H., & Pickering, K. L. (2008) Accelerated of unbleached and bleached kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1939-1946.
- Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2008). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (eds.). Elsevier: Amsterdam, 2008.
- Böer, P., Holliday, L., & Kang, T. H. K. (2014). Interaction of environmental factors on fiber-reinforced polymer composites and their inspection and maintenance: A review. *Construction and Building Materials*, 50, 15, 209-218.
- Campos, A., Tonoli, G. H. D., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., Klamczynski, A., Gregorski, K. S., Wood, D., Williams, T., Chiou, B., & Imam, S. H. (2012). TPS/PCL composite reinforced with treated sisal fibers: property, biodegradation and water-absorption. *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 1-7.
- Casari, W. (2007). Nanocomposites of polymers and inorganic particles. In: Kickelbick, G. (eds.), *Hybrid materials. Synthesis, characterization, and applications* (pp. 49-83). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Corradini, E., Imam, S. H., Agnalli, J. A. M., & Mattoso, L. H.C. (2009). Effect of coconut, sisal and jute fibers on the properties of starch/gluten/glycerol matrix. *Journal of Polymers and Environment*, 17, 1-9.

- Corrales, F., Vilaseca, F., Llop, M., Gironès, J., Mendéz, J. A., & Mutjé, P. J. (2007). Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 730-737.
- Doan, T. T. L., Gao, S. L., & Mader, E. (2006). Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Compos Sci Technol*, 66 (7–8):952–63.
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37, 1552–1596.
- Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites: Part B*, 43, 7, 2883-2892.
- Kalia, S., Kaith, B. S., & Kaur, I. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites. *Polym Eng Sci*, 49(7),1253-1272.
- Krishnamoorti, R., & Vaia, R. A. (2007). Polymer nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45, 3252–3256.
- Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chena, L., & Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34, 1348–1368.
- Lu, T., Jiang, M., Jiang, Z., Hui, D., Wang, Z., & Zhou, Z. (2013). Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites. *Composites: Part B*, 51, 28–34.
- Machado, J. K. F. B., Marçal, A. L., Lima, O. J., Ciuffi, K. J., Nassar, E. J., & Calefi, P. S. (2011). Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (ormosil) obtidos por sol-gel com potencial uso como filtro solar. *Quim. Nova*, 34(6), 945-949.
- Mathew, A. P., Oksman, K., & Sain, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2014-2025.

- Mori, C. L. S. O., Passos, N. A., Oliveira, J. E., Mattoso, L. H. C., Mori, F. A., Carvalho, A. G., Fonseca, A. S., & Tonoli, G. H. D. (2014). Electrospinning of zein/tannin bio-nanofibers. *Industrial Crops and Products* (Print), 52, 298-304.
- Naghsh, M., Sadeghi, M., Moheb, A., Chenar, M. P., & Mohagheghian, M. (2012). Separation of ethylene/ethane and propylene/propane by cellulose acetate–silica nanocompósito membranes. *Journal of Membrane Science*, 423–424, 97–106.
- Nassar, E. J., Ávila, L. R., Perreira, P. F. S.; Nassor, E. C. O., Cestari, A., Ciuffi, K. J., & Calefi, P. S. (2007). Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método sol-gel. *Quim. Nova*, 30(7), 1567-1572.
- Pinto, R. J. B., Marques, P. A. A. P., Barros-Timmons, A. M., Trindade, T., & Pascoal Neto, C. (2008). Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly. *Composites Science and Technology*, 68, 1088–1093.
- Prins, M. J., Ptasinski, K. J., & Janssen, F. J. J. G. (2006). Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 77, 35–40.
- Sabu, T., & Pothan, L. (2008). *Cellulose Fibre Reinforced Polymer Composites*. Old City Publishing: Philadelphia.
- Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 3559–3592.
- Savastano Jr., H., John, V. M., Agopyan, V., & Moslemi, A. (2010). Special issue on inorganic-bonded fiber composites. *Constr Build Mater*, 24(2):129-220.
- Schadler, L. S., Kuar, S. K., Benicewicz, B. C., Lewis, S. L., & Harton, S. E. (2007). Designed interfaces in polymer nanocomposites: a fundamental viewpoint. *MRS Bull*, 2, 335–340.
- Schaefer, D. W., & Justice, R. S. (2007). How nano are nanocompósitos. *Macromolecules*, 40, 8501–8517.

Shi, J., Lu, L., Guo, W., Zhang, J., & Cao, Y. (2013). Heat insulation performance, mechanics and hydrophobic modification of cellulose–SiO₂ composite aerogels. *Carbohydrate Polymers*, 98, 282–289.

Skreekumar, P. A., Kuruville, J., Unnikrishnan, G., & Sabu, T. (2011). Surface-modified sisal fiber-reinforced eco-friendly composites: mechanical, thermal and diffusion studies. *Polymer Composite*, 32(1), 131-138.

Tonoli, G. H. D., Rodrigues Filho, U. P., Savastano Jr., H., Bras, J., Belgacem, M. N., & Rocco Lahr, F. A. (2009). Cellulose modified fibres in cement based composites. *Composites: Part A*, 40, 2046–2053.

Tonoli, G. H. D., Teixeira, E. M., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., Caixeta, L. A., Pereira-da-Silva, M. A., & Mattoso, L. H. C. (2012). Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, 89, 80–88.

Tonoli, G. H. D., Belgacem, M. N., Siqueira, G., Bras, J., Savastano Jr., H. & Lahr, F. A. R. (2013). Processing and dimensional changes of cement based composites reinforced with surface-treated cellulose fibres. *Cement & Concrete Composites*, v. 37, p. 68-75.

Tripathi, B. P., & Shahi, V. K. (2011). Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progress in Polymer Science*, 36, 945–979.

Xie, K., Yu, Y., & Shi, Y. (2009). Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking. *Carbohydrate Polymers*, 78, 799–805.

Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., Guo, W., & Xu, Y. (2008). Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 90-98.

Yildiz, S., & Gumuskaya, E. (2007). The effect of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Building and Environmental*, 42, 62-67.

Versão preliminar submetida à revista Carbohydrate Polymer em 31 de janeiro de 2014, considerando que o conselho editorial da revista poderá sugerir alterações para adequá-la ao seu próprio estilo.

**ARTIGO 2 - BIO-COMPOSITE OF CASSAVA STARCH REINFORCED
WITH CELLULOSE PULP FIBERS MODIFIED WITH
DEPOSITION OF SILICA (SiO₂) NANOPARTICLES**

**Joabel Raabe^{a*}; Alessandra de Souza Fonseca^a; Lina Bufalino^a; Caue
Ribeiro^b; Maria Alice Martins^b; José Manoel Marconcini^b; Gustavo
Henrique Denzin Tonoli^a**

^a *Department of Forest Science. Universidade Federal de Lavras, C. P. 3037,
37200-000, Lavras, MG, Brazil. *Corresponding author. Phone/Fax: + 55 35
3829-1411, email: joabeljr@hotmail.com*

^b *Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA),
Embrapa Instrumentação, Caixa Postal 741, São Carlos, SP. CEP 13560-970,
Brazil.*

Abstract

This study aimed to evaluate the performance and influence of the deposition of nanoparticles of SiO₂ on the cellulose fibers in the thermal stability, tensile strength and moisture absorption of composites of thermoplastic starch (TPS). *Eucalyptus* pulp fibers were modified by the sol-gel process. Cassava starch, glycerol and water in the proportion of 60/26/14, respectively, were the main components of TPS, which received the addition of 5% and 10% (by weight) of modified and unmodified pulp fibers before processing in order to evaluate its effect as reinforcement in the composite. Electron micrographs of the modified fibers confirm the presence of SiO₂ nanoparticles on the fibers surface. The addition of modified fibers was able to improve in 183% the tensile strength and decrease in 8.3% the moisture absorption of the plain TPS. However, these results were lower compared with those of composites reinforced with unmodified fibers. The low interaction between modified fiber and TPS matrix, observed in the electron micrographs, justifies this result.

Keywords: cassava starch; cellulose fiber pulp; SiO₂ nanoparticles; modified fiber.

1. Introduction

Vegetable fibers have been studied as reinforcement in polymer matrices in order to improve their physical and mechanical properties, making it an established practice for development of environmentally friendly products in view of the range of applications of these materials in the automotive, marine and aerospace industry, through military applications, construction, even in the manufacture of sports goods (Hemais, 2003; Joshi et al., 2004; Georgopoulos et al., 2005; Nicolai et al., 2008; Alemdar and Sain, 2008; Ashori, 2008; Xue et al., 2009).

Although there is this diversity of applications, new polymer-based biodegradable scaffolds have been tested, especially from starch, a promising material due to its high availability, renewable and biodegradable (even after being converted into a thermoplastic) character, being an attractive alternative to replace the synthetic polymers in applications that do not require long periods of use (Belhassen et al., 2014; Ibrahim et al., 2014; Lomelí-Ramírez et al., 2014). Furthermore, starch presents interesting properties and characteristics from the view of processing. However, compared to the usual plastics, there are still many challenges to make the thermoplastic starch competitive to partially or totally replace conventional materials, such as: lower mechanical strength and elasticity, high permeability to gases, as well as high hygroscopicity and significant loss of mechanical properties when in contact with water, which greatly restricts its application (Huneault and Li, 2007).

Some strategies have been tested in order to minimize the high hygroscopicity of the cellulose fibers and to improve the chemical compatibility of the cellulose fibers with different polymeric matrices (Campos et al., 2012; Faruk et al., 2012; Kabir et al., 2012). Modifications of the fiber surface and structural properties are mainly based on the reactivity of the cellulose hydroxyls (Liu et al., 2009; Skreekumar et al., 2011; Kabir et al., 2012; Faruk et al., 2012). Hybrid organic-

inorganic (cellulose + SiO₂ nanoparticles) material was obtained in previous work with deposition of SiO₂ nanoparticles on the cellulose fiber surface. This deposition of SiO₂ nanoparticles decreased the moisture absorption of the fibers, by reducing the amount of free hydroxyl groups, as reported elsewhere (Pinto et al., 2008; Ashori et al., 2012; Shi et al., 2013).

Therefore, the objective of this study was to evaluate the performance and the influence of the deposition of silica (SiO₂) nanoparticles in cellulose pulp fibers on the thermal stability, tensile strength and moisture absorption of thermoplastic starch (TPS) composites.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Eucalyptus cellulose fibers were obtained from kraft pulping process, with average length of 0.81 ± 0.01 mm and average width of 15.9 ± 0.3 μm . Chemical composition of the fibers was cellulose (86.3%), hemicelluloses (12.9%), ashes and extractives (0.8%).

The inorganic precursor tetraethyl orthosilicate (C₈H₂₀O₄Si – TEOS, 98%) for SiO₂ synthesis was furnished by Sigma Aldrich. The synthesis catalyst was ammonium hydroxide (NH₄OH – 30% v.v⁻¹). Ethanol solvent (CH₃CH₂OH – Neon 95 %). Potassium sulfate (K₂SO₄ – Vetec P.A.) used for humidity control in the moisture absorption test.

Cassava starch, composed of 85.5% amylopectin and 14.5% amylose (purchased from SM Ltda., Brazil); bidistilled glycerin plasticizer (Synth 98%); stearic acid (C₁₈H₃₆O₂, Synth 98%); and anhydrous citric acid (C₆H₈O₇, Chenco 98%) were used for preparation of the TPS extruded composite.

2.2. Methods

2.2.1. Modification of the cellulose fiber surface

Unmodified cellulose fibers were kept in deionized water under mechanical stirring for 24 h in order to achieve total disintegration of cellulose sheets and proper fiber dispersion. Water to fiber consistency was 100 mL.g^{-1} .

Fiber modification was carried out by sol-gel process based on previous studies (Pinto et al., 2008; Ashori et al., 2012). 45 g of cellulose fibers was immersed in a solution composed of 3.6 L of ethanol, 405 mL of deionized water, and 67.5 mL of ammonium hydroxide. Constant and moderate mechanical stirring (300 rpm) was kept for 2 h, after which 8.4 g of TEOS for g of cellulose fiber solution was slowly added drop-by-drop and a solution with fiber consistency of 100 mL.g^{-1} was achieved.

After addition of TEOS, the reaction was kept under stirring for 18 h, under controlled environmental conditions (temperature of $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ and relative humidity of $65 \pm 5\%$). The resulting modified fibers were thoroughly washed with deionized water, filtered, and subsequently dried at $60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.2. Processing of the thermoplastic starch (TPS) and composites

The thermoplastic starch (TPS) was obtained from the physical mixture of cassava starch, glycerol and deionized water in the mass proportions of 60/24/16, respectively. 1% (by weight) of stearic acid and 1% (by weight) of citric acid were used as antioxidants for the extrusion. The mix composition was based on previous studies (Campos et al., 2011; Campos et al., 2012; Carmona et al., 2013). 5% and 10% (based on total mass of the composite) of modified (MF-5% and MF-10%) and unmodified (NMF-5% and NMF-10%) cellulose pulp fiber was added to the TPS mixture. The composites were processed into an 18 mm co-rotating twin-screw with a L/D ratio of 40 (Laboratory Extruder ZSK

18 MEGAlab, Coperion, Germany) equipped with seven heating zones and a ribbon die. The screw rotation speed was 250 rpm and the temperature profile was set between 110 and 140 °C in the seven heating zones. Extruded ribbons were pelletized and further processed in a single-screw extruder (AX Plásticos Ltda, Brazil) operating at 100 rpm and temperatures of 130 °C, 130 °C, and 150 °C obtaining strips of 3 mm thickness. Tensile test samples were cut from these strips in a hydraulic press preheated for 2 min at 60 °C, with the aid of a metal mold with the dimensions described in ASTM 638-10 (ASTM, 2010).

2.2.3. Scanning electron microscopy (SEM)

Morphological characteristics of the fibers and the fractured surface of the composites were evaluated by SEM electro micrographs in a JEOL JSM-6510 microscope, with a tungsten filament and operating at 15 kV. An energy dispersive spectroscopy (EDS) system (model JEOL 6742A - Ultradry Silicon Drift) with an active area of 10 mm² and 132 eV resolution was used to detect and semi-quantification of SiO₂ particles at the fiber surface. Average percentage of Si (% by mass) was obtained after five scans per sample in a 1 μm² area. The fiber samples were bonded over a carbon tape on the metallic stubs and carbon coated (for EDS measurements) and gold coated (for MEV observations) before analyses. Cryogenically fractured surfaces of the cross section of the test samples were prepared for microstructural evaluation of the composites. The composites were gold coated before analyses.

2.2.4. Thermogravimetric analysis (TGA)

The start (in powder), the plain TPS and the composites were subject to thermogravimetric analysis (TGA) in a TA Instruments analyzer (model Q500) as proposed in Tonoli et al. (2012). The samples with around 7-10 mg were heated in a Pt crucible from 25 to 600 °C in a dynamic atmosphere of synthetic

air (80% N₂ and 20% O₂) flowing at 60 mL.min⁻¹, and heating rate of 10 °C.min⁻¹. The critical weight loss temperatures (T_{onset}) were obtained from the onset points of the TG curves, and this was represented by the intersection of the extrapolating line, at the beginning of the thermal event, with the tangent of the curve in the thermal event (Tonoli et al., 2012).

2.2.5. Mechanical properties (tensile test)

Tensile tests of the TPS (plain) and TPS composites were carried out according to ASTM D 638-10 (ASTM, 2010), using a universal testing machine (EMIC DL3000) with a 500 Kgf load cell. The test speed was set at 50 mm.min⁻¹ and at least five replicates per composite material were examined in order to determine the Young modulus (*E*), ultimate tensile strength (σ_r) and deformation at break (ε_r) of the materials.

2.2.6. Moisture absorption analysis

Five samples, with nominal dimension of 1.0x4.0x0.2 cm³, of each formulation prepared were pre-dried for 48 h at 60 °C, weighted and placed in hermetically closed containers with 97±2% of relative humidity (RH) and 20±2 °C, using a saturated potassium sulfate solution, as prescribed by the ASTM E104 (2012) standard. The moisture absorbed by the samples along the time was determined by weighting (0.0001 g precision) them at successive intervals until they reached a constant weight. The amount of moisture absorbed (MA) by the samples was calculated as follows (Eq. 1):

$$MA(\%) = [(M_t - M_0) / M_0] \times 100 \quad (1)$$

Where, M_0 and M_t are the initial mass of the sample (prior to exposure to moisture) and the sample mass after t hours of exposure to moisture ($97\pm 2\%$ RH), respectively. Each data point represents an average of five samples.

3. Results and discussion

3.1. Fiber modification

Fig. 1 shows SEM images and EDS analysis of cellulose pulp fibers unmodified and modified. Cellulose pulp fibers before modification (unmodified) presented a smooth and uniform surface (Fig. 1a), with some apparent imperfections (detail) caused by the subsequent stages of drying during the pulping and bleaching process. The content of silicon (Si) in unmodified fibers (1.4%) was clearly lower compared with the modified fiber (17.7%), as seen in the peaks of EDS analysis (Fig. 1a and b, respectively). SEM and EDS of the modified fiber (Fig. 1b) show that the SiO_2 nanoparticles (detail) were deposited on the surface of the cellulose fibers, as observed by the increase of the silicon (Si) peak in the EDS measurement, confirming that the modification procedure was successful. The deposition of SiO_2 nanoparticles caused the coating of imperfections presented by raw cellulose fibers. This SiO_2 deposition is caused by the hydrolysis of the TEOS precursor and subsequent condensation of the resultant hydroxyl groups on the surface of the fibers (Xie et al., 2009; Tripathi and Shahi, 2011). Although no information was available from EDS measurements about the thickness or degree of SiO_2 covering, the results strongly suggest that a hybrid cellulose+ SiO_2 composite was formed since Si peak was remarkably intense in relation to C and O peaks (Tonoli et al., 2009). Pinto et al. (2008) using of the TEOS precursor for modified pulp cellulose fibers, coated fibers obtained with a homogeneous layer of SiO_2 nanoparticles, which induced a significant reduction of water uptake of the modified fibers. Ashori et al. (2012),

modifying bacterial cellulose by immersion in solution containing TEOS, observed strong chemical interactions between cellulose and silica phases which resulted in significant improvement of mechanical strength of the material produced. These studies confirm the efficiency of using of the TEOS precursor in the modification of cellulose fibers.

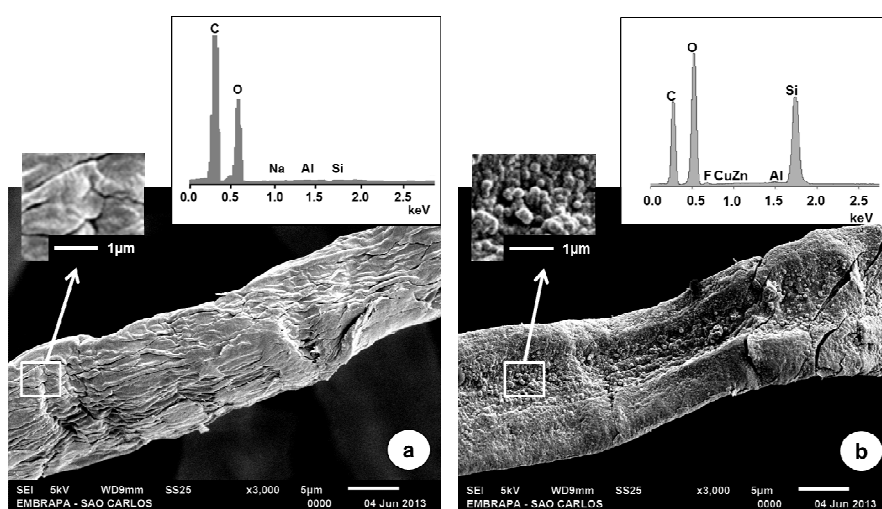


Fig. 1. SEM micrographs and EDS measurements (detail) of cellulose pulp fibers (a) unmodified and (b) modified by deposition of SiO₂ nanoparticles.

The evolution of moisture absorption of the unmodified and modified cellulose fibers exposed to $97 \pm 2\%$ RH is shown in Fig. 2. After stabilization of the mass was reached, the unmodified fibers presented higher moisture absorption ($25.0 \pm 0.5\%$) than modified fibers ($12.3 \pm 1.0\%$). This result is attributed to the decrease of free hydroxyls, caused by deposition of SiO₂ nanoparticles on the surface of the fibers, reducing their hygroscopicity.

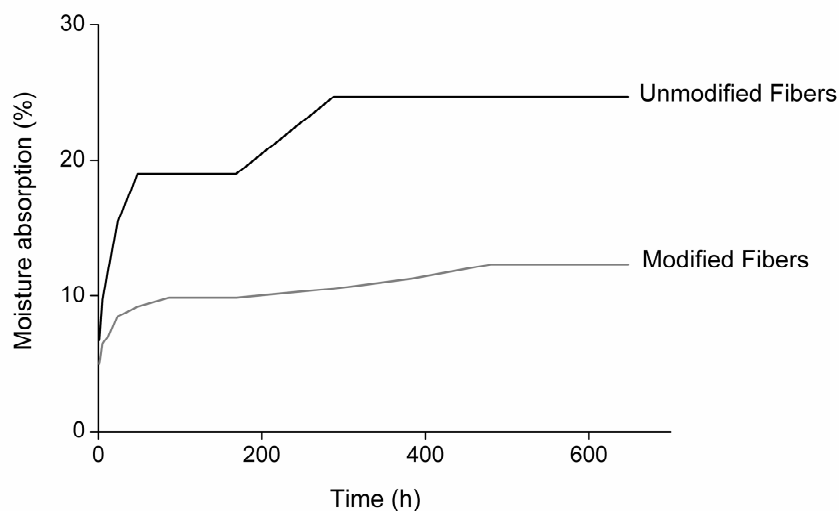


Fig. 2. Moisture absorption of unmodified and modified fibers.

3.2. Thermal analysis of the composites

The thermal behavior (TG and DTG) of the starch, plain TPS and TPS composites reinforced with modified fibers (MF) and unmodified (NMF) fibers under synthetic air atmosphere is shown in Fig. 3. For starch, there were three stages of weight loss clearly defined. The first occurred between the initiation of the test temperature up to 150 °C, corresponding to release of absorbed water. The second between 250 and 350 °C with a peak of degradation at 310 °C, corresponding to the decomposition of starch (Moreira et al., 2013). This led the release of CO₂, CO, H₂O and other small volatile species, and the formation of the carbonaceous residue (Greenwood, 1967; Zhang et al., 2002). The decomposition of this residue corresponded to the last step between 415 and 540 °C, due to the oxidative atmosphere used (Moreira et al., 2013). In the case of TPS, there is a steady loss of weight from room temperature to near 250 °C values associated with two concurrent processes occurring. The first is related to the release of water molecules incorporated into plastics during their

acclimatization. The second process is related to the combustion/volatilization of glycerol, both events being responsible for no clear distinction between the first and second stage of degradation and the increased mass loss in the first stage of degradation compared to pure starch (Pandey and Singh, 2005).

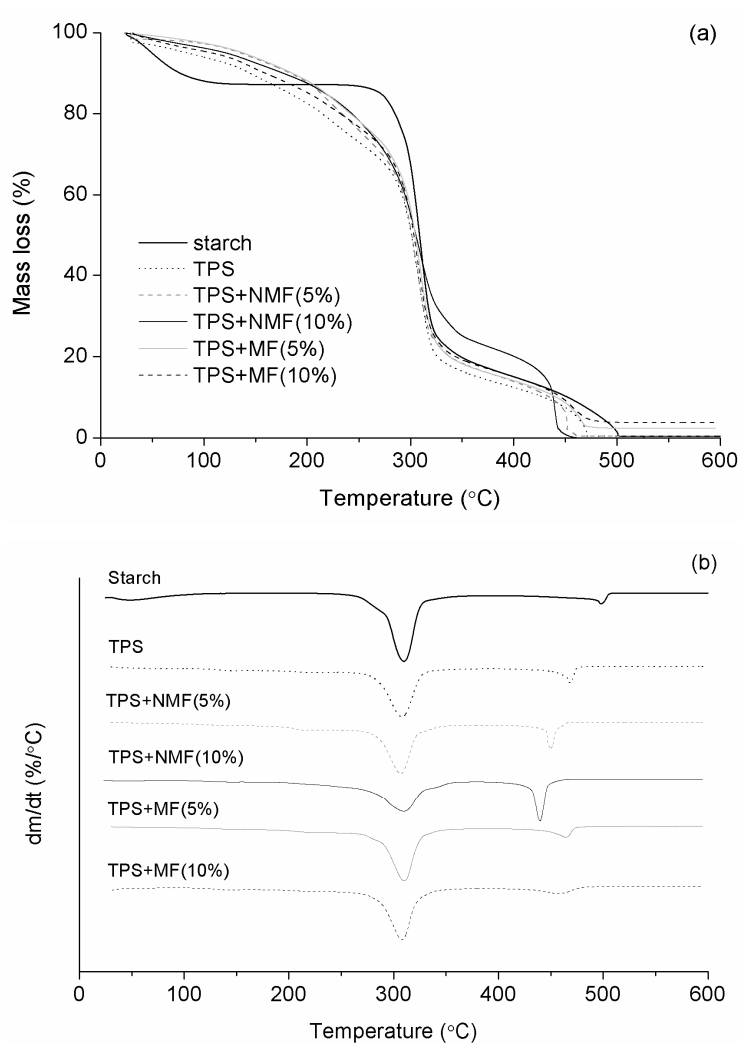


Fig. 3. (a) TG and (b) DTG of the starch (pownder), plain TPS and TPS composites reinforced with unmodified (NMF) and modified (MF) cellulose fibers.

From the TG curve (Fig. 3a), the initial (T-onset) and end (T-endset) temperatures of thermal decomposition in the main event of degradation were determined (Table 1). The data show that the TPS and composites showed a slight anticipation of the main event of weight loss (~290 °C) compared to starch granules (~300 °C). This event occurs due fragmentation of parts of the starch polymer chain, occasioned by the processing of the TPS, where the organizational structure of the starch was partially destroyed and mobility of the polymer chains was increased (Aggarwal et al., 1997; Aggarwal and Dollimore, 1998; Vasquez et al., 2012). Addition of fibers (both NMF and MF) decreased slightly the weight loss in temperatures lower than 250 °C. However, independently of the presence and amount of NMF and MF, the initial temperature of degradation (Table 1, view T-onset) was similar for plain TPS and TPS composites reinforced with fibers. It is well known that fiber addition improves the thermal stability of the starch matrix when there is good adhesion between them (Ma et al., 2005; Phattaraporn et al., 2010; Prachayawarakorn et al., 2010). However, this behavior was not observed in this work, even using bleached cellulose pulp, thermally more stable compared to unbleached fiber (Oudia et al., 2007), due to its more dense and compact structure caused by the removal of non-cellulosic constituents (Karimi et al., 2014).

Table 1. Thermal properties (obtained by TG analyses) of the starch (in natura), plain TPS and TPS composites.

Sample	T-onset (°C)	DTG peak (°C)	T-endset (°C)	Residue at 600 °C (%)
Starch	300	310	321	0.4
TPS	291	308	321	0.4
TPS+NMF (5%)	290	307	320	0.4
TPS+NMF (10%)	291	309	325	0.0
TPS+MF (5%)	293	310	322	2.4
TPS+MF (10%)	292	308	320	3.7

Fig. 3b show the maximum DTG peak between the temperatures of 250 and 350 °C, with the maximum near 310 °C for all analyzed materials (DTG peak °C, Table 1), and a higher loss rate for starch. The last thermal event after 400 °C shows the decomposition of the carbonaceous residue that displaced from 498 °C (starch) to 467 °C (plain TPS). Also, the increase in the content of unmodified and modified cellulose pulp (from 5% to 10%) led to the decrease of the temperature of this thermal event (from 450 °C to 440 °C in unmodified fibers and from 464 °C to 456 °C in modified fibers). This suggests that cellulose and Si have a catalytic activity on the thermal decomposition of the starch carbonaceous product (Moreira et al., 2013). It was observed a proportional relation between the content of modified fibers in TPS composites and the percentage of residue after burning (Table 1), as consequence of the SiO₂ nanoparticles deposited at the cellulose fiber surface. The accurate description of chemical mechanism involved in the decomposition of starch, plain TPS and TPS composites reinforced with fibers at high temperatures deserves a more thorough investigation.

3.3. Mechanical performance of the composites

The stress vs strain curves during tensile test of plain TPS and TPS composites reinforced with NMF and MF is shown in Fig. 4. All curves showed a linear region at low stress application, where the stress was proportional to the deformation (elastic deformation), followed by strain hardening region (region of plastic deformation) and estriction (where the stress was maintained approximately constant until failure occur).

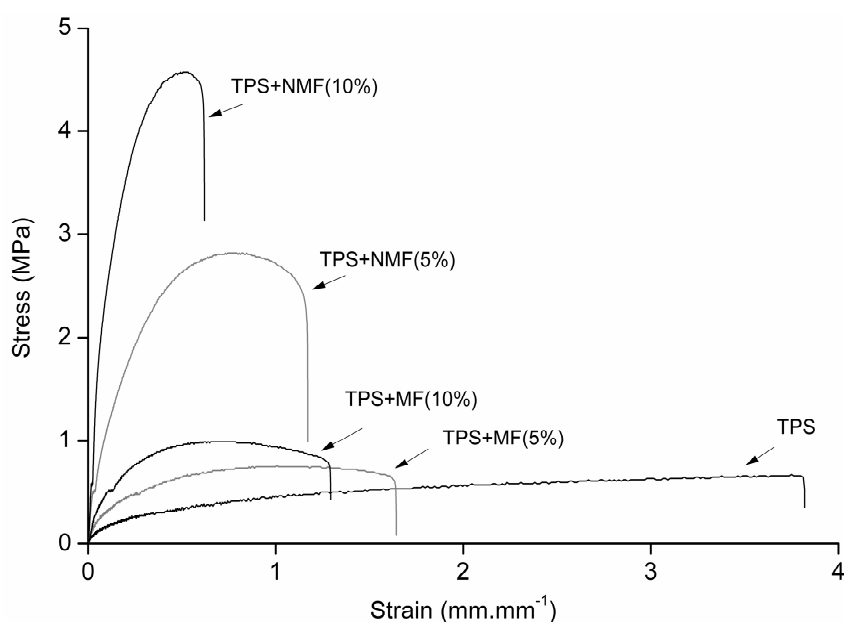


Fig. 4. Stress vs strain curves during tensile test of the plain TPS and TPS composites reinforced with unmodified (NMF) and modified (MF) fibers.

Inclusion of the cellulose fibers and the increase in the fiber content led to the increase of Young modulus (E) and the tensile strength (σ_r) of the TPS composites, in relation to the plain TPS. Nevertheless, the deformation at break (ε_r) decreased more than 100% with the inclusion of fibers (Fig. 5).

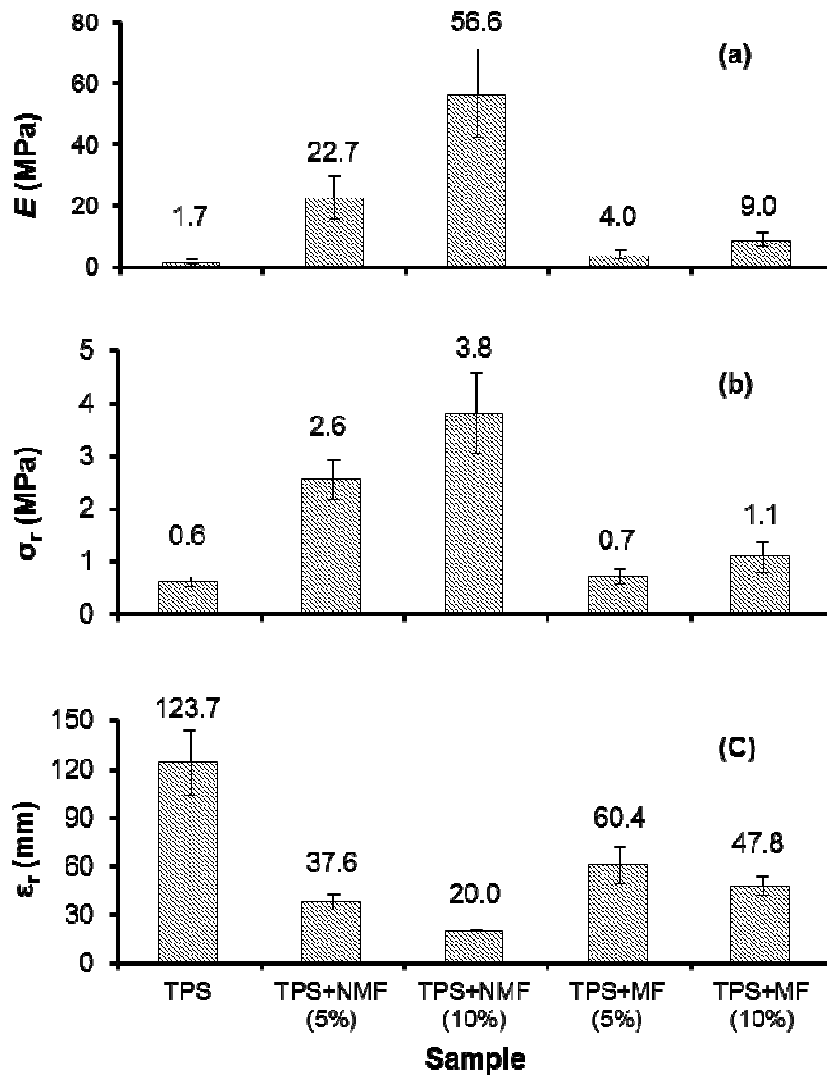


Fig. 5. (a) Young modulus (E), (b) tensile strength (σ_r) and (c) deformation at break (ϵ_r) of plain TPS and TPS composite reinforced with unmodified (5% and 10% of NMF) and modified (5% and 10% of MF) fibers.

Inclusion of 5% and 10% of unmodified fibers have increased in 1335 and 3329% the Young modulus respectively, and 433 and 633% the tensile strength

respectively, in relation to the plain TPS. The improvement of the mechanical properties (tensile) with inclusion of different vegetable fibers and nanofibers in TPS composites was widely reported in the literature (Castaño et al., 2012; Hietala et al., 2013; Kaushik et al., 2010; Lomelí-Ramírez et al., 2014; Lopez et al., 2013; Müller, et al., 2014; Zainuddin et al., 2013). For composites with modified fibers, the inclusion of 5% and 10% of fibers increased in 235 and 529% the Young modulus respectively, and 116 and 183% the tensile strength respectively. The lower mechanical performance of TPS composites reinforced with MF, in relation to NMF (unmodified) fibers, can be attributed to the poor adhesion of these fibers to the TPS matrix, once that deposition of SiO₂ nanoparticles on the surface of the fibers drastically lowers the free hydroxyl groups (Tripathi & Shahi, 2011), making them very hygroscopicity (seen in Fig. 2). Less free hydroxyl groups at the fiber surface hinders their interaction with the matrix, diminishing the mechanical performance of the composites that are strongly influenced by this interaction (Kabir et al. 2012; Faruk et al. 2012). Effective wetting and uniform dispersion of all the components in the matrix and strong interfacial adhesion are required to obtain a composite with satisfactory mechanical properties (Wu et al., 2011).

3.4. Microstructural analyses of the composites

Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the interaction and dispersion of the cellulose fibers in the TPS matrix. Micrographs of the starch powder and fractured surface of the plain TPS and composites are shown in Fig. 6. The size of the starch granules was about 8 to 15 μm (Fig. 6a) and their complete breakage (during extrusion) can be observed in the plain TPS and composites.

The fracture surface of the specimens of plain TPS (Fig. 6b) appears homogeneous, compact and without gaps and visible flaws. TPS composites

reinforced with unmodified fibers (5% and 10% of NMF, Fig. 6c and 6d, respectively) show a good dispersion of fibers in the TPS matrix, without apparent agglomerations, and with good interaction between the matrix and fibers (Fig. 6c-d and details). Fiber agglomeration decreases the transfer of stresses between the matrix and fiber (Rosa et al., 2009). SEM images show the higher concentration of fibers in composites with 10% of NMF (Fig. 6d) in comparison to composites with 5% NMF (Fig. 6c). The same can be seen for the composites with MF (Fig. 6e-f). In TPS composites reinforced with modified fibers (5% and 10% of MF), it can be observed that the fibers were pulled-out, leaving voids in the TPS matrix (arrows in Fig. 6e-f), as a result of the lower interaction between the MF and the TPS matrix (details in Fig. 6e-f). As commented before, this behavior is possibly related to the decrease of the hydroxyl groups on the surface of the fibers, caused by the deposition of the SiO₂ nanoparticles, which substantially reduces the potential for interaction between the components of the composite, which occur mainly by hydrogen bonds (Teacă et al., 2013). This is also the explanation for the lower tensile strength of the TPS composites reinforced with MF when compared to those reinforced with NMF (Fig. 4 and 5).

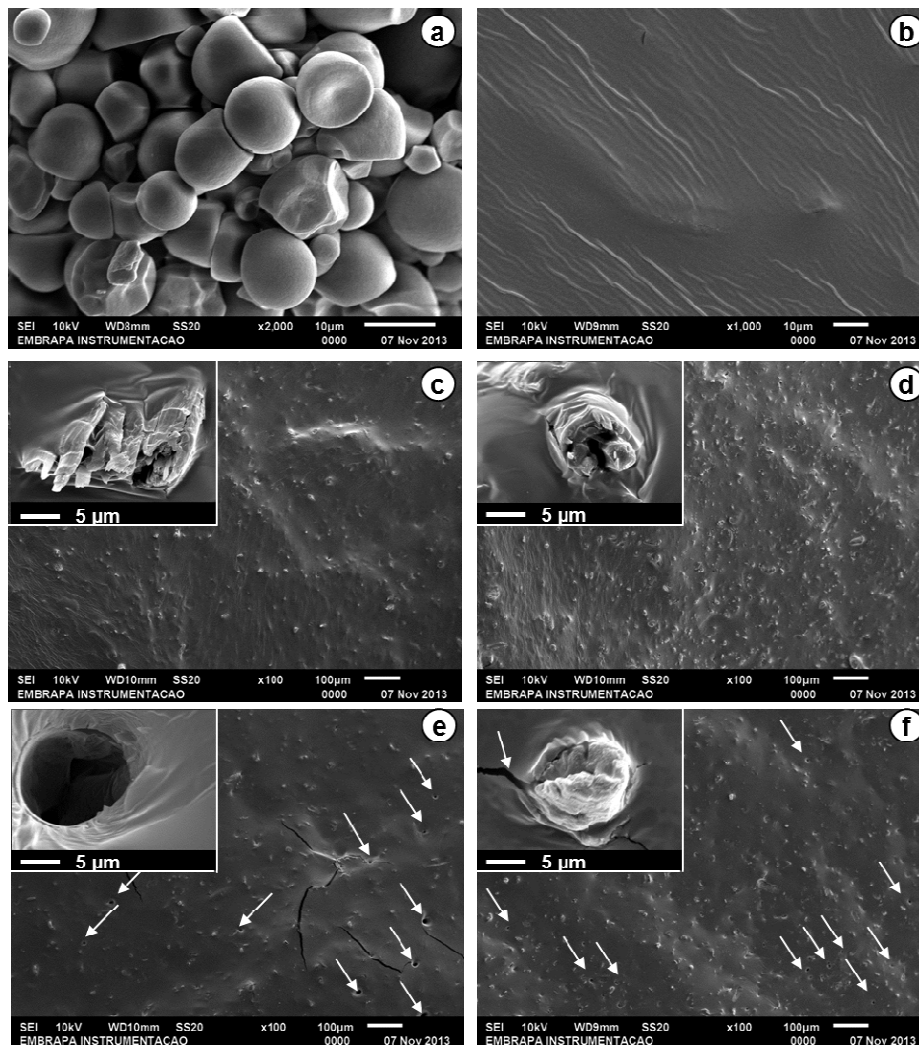


Fig. 6. SEM micrographs of (a) nature starch; fractured surface of the (b) plain TPS; composite reinforced with (c, d) 5% and 10% of unmodified fibers respectively and (e, f) 5% and 10% of modified fibers. Arrows indicate holes in the composite after the rupture.

3.5. Moisture absorption of composites

The TPS absorbs moisture due to its hydrophilic nature (Preechawong et al., 2004), and this is why the evaluation of the moisture absorption of the TPS

materials is an essential criterion to assign their products applications. The evolution of the moisture absorption of the composites along 30 days of exposure to $97\pm 2\%$ RH (20 ± 2 °C) is shown in Fig. 7. The moisture uptake in the TPS and respective composites samples, increased linearly with time in the first five days, followed by a slow and steady decrease in value.

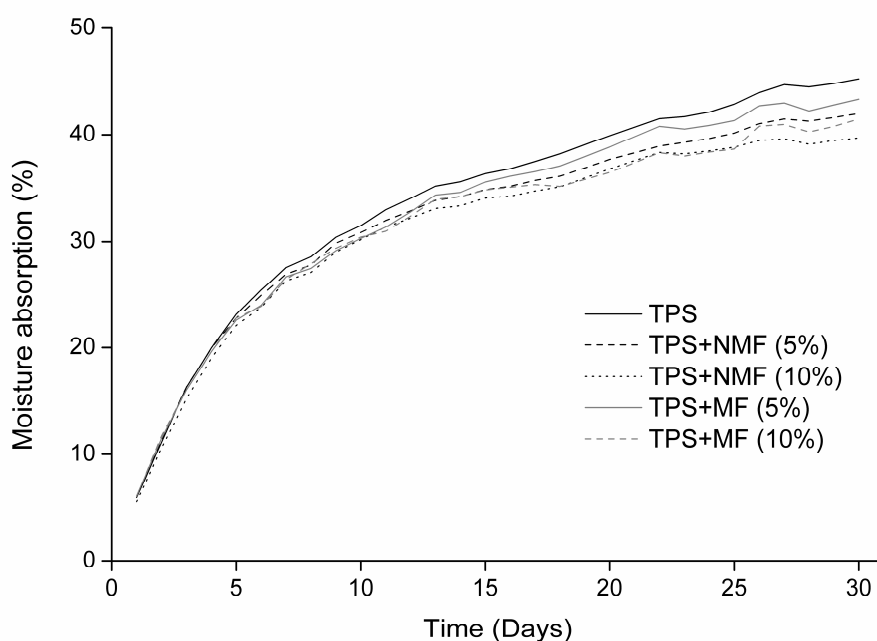


Fig. 7. Moisture absorption of the plain TPS and composites reinforced with 5% and 10% unmodified fibers (NMF), and 5% and 10% of modified fibers (MF).

The addition of cellulose fibers contributed to the decrease in moisture absorption of the TPS (Fig. 7), corroborating the results observed in the literature (Ayadi and Dole, 2011; Curvelo et al., 2001; Lu et al., 2006; Ma et al., 2005; Soykeabkaew et al., 2012). Fibers had reduced water sensitivity due to their high crystallinity, resulting in lower hydrophilic character (Alvarez et al., 2003; Alvarez et al., 2006). This fact was better observed after the fifth day of

exposure of the composites to the humidity. After 30 days, the composite reinforced with 10% NMF presented 12.3% decrease in the moisture absorption. The TPS composites with 5% and 10% of MF presented 4.2% and 8.3% decrease respectively in moisture absorption in relation to plain TPS. This lower performance of the MF in reduce moisture absorption is possibly occurred due to the formation of microcracks at the interface between the modified fiber (MF) and TPS matrix (arrow in the detail of Fig. 6f), occurring moisture accumulation in these voids. Therefore, the interactions by hydrogen bonding between starch molecules and cellulose fibers, even in modified fibers, let the TPS composite more stable to humid environment (Lu et al., 2005).

Although the deposition of SiO₂ nanoparticles have obstructed the interfacial interaction between the cellulosic fibers and the TPS matrix, its effect on nonpolar matrices deserves to be studied, once that modification has left the fiber less hydrophilic (Fig. 2), characteristic required for hydrophobic matrices.

4. Conclusions

Eucalyptus cellulose pulp fibers were able to improve the tensile strength and decrease the moisture absorption of TPS composites. Higher content of cellulose fibers (10%) provide improved mechanical and moisture strength for the composites. Nevertheless, the deposition of SiO₂ nanoparticles on the fiber decreased the free hydroxyl groups at the fiber surface, which turned worse the interaction between the modified fiber and the TPS matrix. This poorer interaction led the composites with modified fibers (MF) to present lower mechanical properties and higher moisture absorption than TPS composites with unmodified fibers. The modification of the fibers used here resulted in distinct surface characteristics for the cellulose pulp fibers, which are very interesting for ongoing investigations toward other strategies for improvement of the performance of renewable composites.

5. Acknowledgements

Financial support for this research project was provided by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (Capes) and Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), in Brazil. Thanks also to Rede Brasileira de Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos (Religar).

References

- Aggarwal, P., Dollimore, D., Heon, K., 1997. Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 50 (1-2), 7-17.
- Aggarwal, P., Dollimore, D., 1998. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. *Thermochimica Acta* 319 (1-2), 17-25.
- Alemdar, A., Sain, M., 2008. Bio-composites from wheat straw nonofibers: morphology thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology* 68 (2), 557-565.
- Alvarez, V.A., Ruscekaite, R.A., Vazquez, A., 2003. Mechanical properties and water absorption behavior of composites made from a biodegradable matrix and alkaline-treated sisal fibers. *Journal of Composite Materials* 37 (17), 1575-1588.
- Alvarez, V.A., Ruseckaite, R.A., Vazquez, A., 2006. Degradation of sisal fibre/Mater Bi-Y biocomposites buried in soil. *Polymer Degradation and Stability* 91 (12), 3156-3162.
- Ashori, A., 2008. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!. *Bioresource Technology* 99 (11), 4661-4667.

- Ashori, A., Sheykhnazari, S., Tabarsa, T., Shakeri, A., Golalipour, M., 2012. Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization. *Carbohydrate Polymers* 90 (1), 413–418.
- Ayadi, F., Dole, P., 2011. Stoichiometric interpretation of thermoplastic starch water sorption and relation to mechanical behavior. *Carbohydrate Polymers* 84 (3), 872–880.
- Belhassen, R., Vilaseca, F., Mutjé, P., Boufi, S., 2014. Thermoplasticized starch modified by reactive blending with epoxidized soybean oil. *Industrial Crops and Products* 53, 261-267.
- Campos, A., Teodoro, K.B.R., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C., Martins-Franchetti, S.M., 2011. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. *Polímeros* 21 (3) 217-222.
- Campos, A., Tonoli, G.H.D., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C., Klamczynski, A., Gregorski, K.S., Wood, D., Williams, T., Chiou, B., Imam, S.H., 2012. TPS/PCL composite reinforced with treated sisal fibers: property, biodegradation and water-absorption. *Journal of Polymers and the Environment* 21 (1), 1-7.
- Carmona, V., Campos, A., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C., 2013. Kinetics of thermal degradation applied to biocomposites with TPS, PCL and sisal fibers by non-isothermal procedures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115 (1), 153-160.
- Castaño, J., Rodríguez-Llamazares, S., Carrasco, C., Bouza, R., 2012. Physical, chemical and mechanical properties of pehuen cellulosic husk and its pehuen-starch based composites. *Carbohydrate Polymers* 90 (4), 1550-1556.
- Curvelo, A.A.S., de Carvalho, A.J.F., Agnelli, J.A.M., 2001. Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers* 45 (2), 183–188.

Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P., Sain, M., 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science* 37 (11), 1552–1596.

Georgopoulos, S.T., Tarantili, P.A., Avgerinos, E., Andreopoulos, A.G., Koukios, E.G., 2005. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. *Polymer Degradation and Stability* 90 (2), 303-312.

Greenwood, C.T., 1967. The thermal degradation of starch. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 22, 483–515.

Hemais, C.A., 2003. Polímeros e a indústria automobilística. *Polímeros: ciência e tecnologia* 13 (2), 107-114.

Hietala, M., Mathew, A.P., Oksman, K., 2013. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *European Polymer Journal* 49 (4), 950–956.

Huneault, M.A., Li, H., 2007. Morphology and Properties of Compatibilized Poly lactide/Thermoplastic Starch Blends. *Polymer* 48 (1), 270-280.

Ibrahim, H., Farag, M., Megahed, H., Mehanny, S., 2014. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. *Carbohydrate Polymers* 101, 11–19.

Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S., 2004. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35, 371-376.

Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T., Cardona, F., 2012. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering* 43 (7), 2883-2892.

Karimi, S., Tahir, P. Md., Karimi, A., Dufresne, A., Abdulkhani, A., 2014. Kenaf bast cellulosic fibers hierarchy: A comprehensive approach from micro to nano. *Carbohydrate Polymers* 101, 878-885.

Kaushik, A., Singh, M., Verma, G., 2010. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers* 82 (2), 337–345.

Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chena, L., Li, L., 2009. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science* 34 (12), 1348–1368.

Lomelí-Ramírez, M.G., Kestur, S.G., Manríquez-González, R., Iwakiri, S., Muniz, G.B.de, Flores-Sahagun, T.S., 2014. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II—Structure and properties. *Carbohydrate Polymers* 102, 576-583.

Lopez, J.P., Mutje, P., Carvalho, A.J.F., Curvelo, A.A.S., Girones, J., 2013. Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: Evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties. *Industrial Crops and Products* 44, 300-305.

Lu, Y.S., Weng, L.H., Cao, X.D., 2006. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites – Reinforced plasticized starch bio-composites. *Carbohydrate Polymers* 63 (2), 198–204.

Lu, Y., Weng, L., Cao, X., 2005. Bio-composites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallines from cottonseed linter. *Macromolecular Bioscience* 5 (11), 1101-1107.

Ma, X.F., Yu, J.G., Kennedy, J.F., 2005. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers* 62 (1), 19–24.

Moreira, F.K.V., Pedro, D.C.A., Glenn, G.M., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C., 2013. Brucite nanoplates reinforced starch bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers* 92 (2), 1743-1751.

Müller, P., Renner, K., Móczó, J., Fekete, E., Pukánszky, E. 2014. Thermoplastic starch/wood composites: Interfacial interactions and functional properties. *Carbohydrate Polymers* 102, 821-829.

Nicolai, F.N.P., Botaro, V.R., Cunha Lins, V.F., 2008. Effect of saline degradation on the mechanical properties of vinyl ester matrix composites reinforced with glass and natural fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 108 (4), 2494-2502.

Oudia, A., Mészáros, E., Simões, R., Queiroz, J., Jakab, E., 2007. Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of *Eucalyptus globulus* kraft pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78 (2), 233-242.

Pandey, J.K., Singh, R.P., 2005. Green nanocomposites from renewable resources: Effect of plasticizer on the structure and material properties of clay-filled starch. *Starch – Stärke* 57 (1), 8-15.

Phattaraporn, T., Waranyou, S., Fazilah, A., Thawien, W., 2010. Characterization and properties of rice starch films reinforced with palm press fibers. *International Food Research Journal* 17, 535–547.

Pinto, R.J.B., Marques, P.A.A.P., Barros-Timmons, A.M., Trindade, T., Pascoal Neto, C., 2008. Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly. *Composites Science and Technology* 68 (3-4), 1088-1093.

Prachayawarakorn, L., Sangnitdej, P., Boonpasith, P., 2010. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low density polyethylene. *Carbohydrate Polymers* 81 (2), 425–433.

Preechawong, D., Peesan, M., Supaphol, P., Rujiravanit, R., 2004. Characterization of starch/poly (ϵ -caprolactone) hybrid foams. *Polymer Testing* 23 (6), 651-657.

Rosa, M.F., Chiou, B.S., Medeiros, E.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C., Orts, W.J., Imam, S.H.J., 2009. Biodegradable composites based on starch/EVOH/glycerol blends and coconut fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 111 (2), 612–618.

Shi, J., Lu, L., Guo, W., Zhang, J., Cao, Y., 2013. Heat insulation performance, mechanics and hydrophobic modification of cellulose–SiO₂ composite aerogels. *Carbohydrate Polymers* 98 (1), 282–289.

Skreekumar, P.A., Kuruvilla, J., Unnikrishnan, G., Sabu, T., 2011. Surface-modified sisal fiber-reinforced eco-friendly composites: mechanical, thermal and diffusion studies. *Polymer Composites* 32 (1), 131-138.

Soykeabkaew, N., Laosat, N., Ngaokla, A., Yodsuan, N., Tunkasiri, T., 2012. Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based bio-composites. *Composites Science and Technology* 72 (7), 845–852.

Teacă, C.A., Bodîrlău, R., Spiridon, I. 2013. Effect of cellulose reinforcement on the properties of organic acid modified starch microparticles/plasticized starch bio-composite films. *Carbohydrate Polymers* 93 (1), 307-315.

Tonoli, G.H.D., Rodrigues Filho, U.P., Savastano Jr., H., Bras, J., Belgacem, M.N., Rocco Lahr, F.A., 2009. Cellulose modified fibres in cement based composites. *Composites: Part A* 40, 2046–2053.

Tonoli, G.H.D., Teixeira, E.M., Corrêa, A.C., Marconcini, J.M., Caixeta, L.A., Pereira-da-Silva, M.A., Mattoso, L.H.C., 2012. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydrate Polymers* 89 (1), 80–88.

Tripathi, B.P., Shahi, V.K., 2011. Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progress in Polymer Science* 36 (7), 945-979.

Wu, C.S., Yen, F.S., Wang, C.Y., 2011. Polyester/natural fiber biocomposites: preparation, characterization, and biodegradability. *Polymer Bulletin* 67 (8), 1605–1619.

Vasquez, A., Cyras, V.P., Alvarez, V.A., Moran, J.I. 2012. Starch/Clay Nano-Biocomposites. In: Avérous, L., Pollet, E. (1^a ed.). *Environmental Silicate Nono-Biocomposites*. Londres, Reino Unido: Springer-Verlag. Capítulo 11.14.

Xie, K., Yu, Y., Shi, Y., 2009. Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking. *Carbohydrate Polymers* 78 (4), 799–805.

Xue, Y., Du, Y., Elder, S., Wang, K., Zhang, J., 2009. Temperature and loading rate effects on tensile properties of kenaf bast fiber bundles and composites. *Composites Part B: Engineering* 40 (3), 189-196.

Zainuddin, S.Y.Z., Ahmad, I., Kargarzadeh, K., Abdullah, I., Dufresne, A., 2013. Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 92 (2), 2299-2305.

Zhang, X., Golding, J., Burgar, I., 2002. Thermal decomposition chemistry of starch studied by ¹³C high-resolution solid-state NMR spectroscopy. *Polymer* 43 (22), 5791–5796.

Versão preliminar submetida à revista *Intrustrial Crops and Products* em 15 de Fevereiro de 2014, considerando que o conselho editorial da revista poderá sugerir alterações para adequá-lo ao seu próprio estilo.