

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO

À BASE DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA) REFORÇADO

COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE.

DÉBORA ROSA DA SILVA SOUZA

DÉBORA ROSA DA SILVA SOUZA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO À BASE DE
POLI(ϵ -CAPROLACTONA) REFORÇADO COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Belo Horizonte

2013

Souza, Débora Rosa da Silva

Síntese e caracterização de poliuretano à base de Poli(ϵ -Caprolactona) reforçado com nanocristais de celulose. / Débora Rosa da Silva Souza. 2013.

93f. : il.

Orientador: Fabiano Vargas Pereira

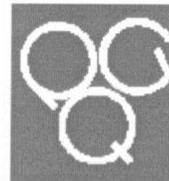
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia: 71-77

1. Físico-química - Teses 2. Poliuretano - Teses 3. Nanocristais de celulose - Teses 3. Bionanocompósitos - Teses I. Pereira, Fabiano Vargas, Orientador. II. Título.

UF *m* G

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICE_x
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



**"Síntese e Caracterização de Poliuretano à Base de Poli(ε-Caprolactona)
Reforçado com Nanocristais de Celulose"**

Débora Rosa da Silva Souza

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Fabiano Vargas Pereira - Orientador
UFMG

Profa. Maria Irene Yoshida
UFMG

Profa. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio
CEFET-MG

Belo Horizonte, 20 de junho de 2013.

*Dedico este trabalho a meus pais, Elizeu
e Elisabeth, por tornarem possível
este sonho e ao meu marido Wilian,
pelo apoio incondicional e amor.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha existência, por ser tudo pra mim e por colocar em minha vida pessoas maravilhosas, as quais algumas cito nesses agradecimentos.

Ao professor Dr. Fabiano Vargas Pereira por me orientar e caminhar comigo neste percurso.

Obrigada pela confiança, pela companhia e pelos ensinamentos que guardarei sempre.

Aos professores da UFMG por tudo que me ensinaram, em especial ao Prof. Dr. Cláudio Luís Donnici pelo carinho.

Ao professor Dr. Valdir Mano (UFSJ) e professoras Dra. Maria Elisa Scarpelli (UFMG) e Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício (CEFET) pelo apoio. Vocês foram fundamentais.

A Cynthia Erbeta (UFMG) pelas análises térmicas.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de MEV e MET produzidas.

Ao Alex (UFSJ) pelas difrações de raios X.

Aos colegas Dr. Marcos de Abreu Soares e Dr. João Paulo de Mesquita pela colaboração.

Aos colegas de laboratório pelo ambiente acolhedor. Vou guardá-los com carinho em meu coração: Raphael, Cíntia, Claudilene, Carol e Gustavo. Em especial Everton, Guilherme, Sheila e Luisa pelas colaborações nessa dissertação.

Aos funcionários do Departamento de Química que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse concluído. Em especial aos funcionários da biblioteca Sérgio e Sônia e da secretaria Paulete, LÍlian e Tatiane. Obrigada por sempre darem atenção às minhas solicitações.

A minha amada, preciosa e espetacular família: meu amado marido Wilian, meus queridos e amados pais Elizeu e Elisabeth, meus amados irmãos André e Júnia, e meu cunhado Guilherme. Obrigada por se orgulharem de mim. Nos momentos em que me sinto sem forças, Deus e vocês me fazem continuar. Agradeço ainda a todos os parentes que sempre estiveram torcendo por mim, em especial tio Elezerino e minhas priminhas que sempre me fazem sorrir, Janine e Thalita. Amo vocês.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS | i |
| LISTA DE TABELAS | iv |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | v |
| LISTA DE SÍMBOLOS | viii |
| RESUMO | ix |
| ABSTRACT | x |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1. Celulose | 4 |
| 2.2. Nanocristais de celulose (NCC)..... | 12 |
| 2.3. Polímeros biodegradáveis | 17 |
| 2.4. Poliuretanos | 18 |
| 2.5. Compósitos | 22 |
| 3. OBJETIVOS..... | 27 |
| 3.1 Objetivo geral | 27 |
| 3.2 Objetivos específicos | 27 |
| 4. METODOLOGIA..... | 28 |
| 4.1 Materiais | 28 |
| 4.2 Preparação de nanocristais de celulose (NNC)..... | 28 |
| 4.3 Preparação do PU..... | 29 |
| 4.4 Preparação dos bionanocompósitos | 29 |
| 4.5 Caracterização dos materiais | 31 |
| 4.5.1 Birrefringência de fluxo | 31 |
| 4.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)..... | 31 |
| 4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 31 |
| 4.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV-FT)..... | 32 |
| 4.5.5 Análise termogravimétrica (TG) | 32 |
| 4.5.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)..... | 32 |

| | |
|---|----|
| 4.5.7 Ensaio de tração..... | 33 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 34 |
| 5.1 Caracterização dos nanocristais de celulose (NCC)..... | 34 |
| 5.2 Caracterização do PU..... | 41 |
| 5.2.1 Caracterização estrutural do PU..... | 42 |
| 5.3 Caracterização dos bionanocompósitos..... | 49 |
| 5.3.1 Caracterização dos bionanocompósitos preparados via evaporação de solvente..... | 49 |
| 5.3.1.1 <i>Caracterização estrutural e análise das interações entre PU e NCC.....</i> | 49 |
| 5.3.1.2 <i>Propriedades térmicas.....</i> | 50 |
| 5.3.1.3 <i>Propriedades mecânicas.....</i> | 53 |
| 5.3.1.4 <i>Grau de cristalinidade.....</i> | 54 |
| 5.3.2.1 <i>Caracterização estrutural e análise das interações entre PU e NCC.....</i> | 56 |
| 5.3.2.2 <i>Propriedades térmicas.....</i> | 58 |
| 5.3.2.3 <i>Propriedades mecânicas.....</i> | 60 |
| 5.3.2.4 <i>Grau de cristalinidade.....</i> | 61 |
| 5.3.2.5 <i>Propriedades morfológicas.....</i> | 65 |
| CONCLUSÕES..... | 67 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 70 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura básica de repetição da celulose (celobiose) ¹⁰ | 4 |
| Figura 2: Representação das interações intermoleculares e intramoleculares entre as cadeias de celobiose ¹¹ | 5 |
| Figura 3: Representação fibrilar da parede celular ¹² | 6 |
| Figura 4: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de celulose bacteriana (esquerda) com aumento de 20.000 vezes e celulose produzida por plantas (direita) com aumento de 200 vezes ¹⁴ | 6 |
| Figura 5: Microscopia eletrônica de transmissão ou varredura (MET ou MEV) de diferentes partículas celulósicas. a) MEV Fibra de madeira, b) MEV celulose microcristalina (CM), c) MET Celulose microfibrilar (CMF), d) MET Celulose nanofibrilar (CNF), e) MET de nanocristais de celulose obtidos de madeira, f) MET de celulose de alga ⁷ | 7 |
| Figura 6: Estrutura das fibras de celulose. ¹² | 8 |
| Figura 7: Orientação relativa das células unitárias das estruturas I α (a) e I β (b) de celulose nativa. ¹⁵ | 9 |
| Figura 8: Representação da interconversão da glicose nas formas alfa ou beta ¹² | 10 |
| Figura 9: Representação das ligações β 1-4 glicosídicas ¹² | 11 |
| Figura 10: Representação das interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio em linha tracejada ¹² | 11 |
| Figura 11 Diferentes terminações das cadeias poliméricas da celulose ⁸ | 11 |
| Figura 12 Hidrólise seletiva da região amorfa das fibras de celulose ¹⁶ | 13 |
| Figura 13: Micrografias de NCC obtidos a partir de diferentes substratos ¹³ | 14 |
| Figura 14: Esquema de distribuição de partículas em uma suspensão concentrada de NCC ²¹ | 15 |
| Figura 15: Suspensões de NCC aproximadamente 0.65%. Em (a) e (b) imagens obtidas entre dois polarizadores cruzados mostrando birrefringência das suspensões de NCC obtidos a partir de algodão. (a) Dispersão em água (b) Dispersão em Dimetilsulfóxido ³⁰ . (c) Imagem obtida com microscópio óptico de luz polarizada mostrando a textura de impressão digital da estrutura nemática quiral ¹¹ | 16 |
| Figura 16: Esquema básico de formação da ligação uretânica | 19 |

| | |
|---|----|
| Figura 17: Mecanismo de polimerização de poliuretanos ⁵⁰ | 20 |
| Figura 18: Espectros de infravermelho dos NCC e celulose. | 35 |
| Figura 19: Birrefringência de uma suspensão de NCC 1,4 % (m/v)..... | 37 |
| Figura 20: Imagens de MET de NCC. Escala de 200 nm | 38 |
| Figura 21: Difratoograma de raios X obtidos para NCC..... | 39 |
| Figura 22: Comparação entre os termogramas das amostras celulose (a) e NCC (b) | 40 |
| Figura 23: Representação da estrutura segmentada do pré-polímero (PreP). R representa (CH ₂) ₆ , R' representa (CH ₂) ₅ e R'' representa (CH ₂) ₂ | 41 |
| Figura 24: Representação da etapa de extensão das cadeias do PreP para obtenção do PU. R representa (CH ₂) ₆ , BF representa a estrutura da PCL-diol, o segmento flexível, R''' representa (CH ₂) ₄ | 42 |
| Figura 25: Espectros no infravermelho dos reagentes BDO, HDI e PCL-diol..... | 42 |
| Figura 26: Espectro no infravermelho do PU | 44 |
| Figura 27: Curvas termogravimétrica e DTG do PU puro | 46 |
| Figura 28: Curvas termogravimétrica e DTG da PCL-diol | 47 |
| Figura 29: Curvas de DSC do PU puro e PCL-diol..... | 48 |
| Figura 30: Aspecto do PU puro (A) formado e nanobiocompósitos PU-NCC1(B) e PU-c-NCC1 (C)..... | 49 |
| Figura 31: Espectros no infravermelho dos bionanocompósitos e do PU puro..... | 50 |
| Figura 32: Curvas termogravimétricas em (a) e DTG em (b) dos bionanocompósitos e PU puro..... | 51 |
| Figura 33: Curvas de DSC dos bionanocompósitos e PU puro..... | 52 |
| Figura 34: Desempenho mecânico dos bionanocompósitos e PU em ensaio de tração | 54 |
| Figura 35: Difratoogramas de raios X do PU e bionanocompósitos | 55 |
| Figura 36: Espectros na região do infravermelho do PU puro, PU-NCC1 e PU-c-NCC1 | 56 |
| Figura 37: Destaque para a região espectral compreendida entre 2500cm ⁻¹ e 1100cm ⁻¹ | 57 |
| Figura 38: Curva termogravimétrica e DTG | 58 |
| Figura 39: Curvas de DSC do PU-c-NCC comparada ao PU-NCC e PU puro..... | 60 |

| | |
|--|----|
| Figura 40: Desempenho mecânico do PU-c-NCC, PU-NCC e PU em ensaio de tração | 61 |
| Figura 41: Difratoograma da PCL-diol | 62 |
| Figura 42: Difratoogramas do PU-c-NCC, PU puro, PCL-diol e PU-NCC | 62 |
| Figura 43: Deconvolução dos picos correspondentes ao halo amorfo e a parte cristalina do PU puro..... | 64 |
| Figura 44: Deconvolução dos picos correspondentes ao halo amorfo e a parte cristalina do PU-NCC1 | 64 |
| Figura 45: Deconvolução dos picos correspondentes ao halo amorfo e a parte cristalina do PU-c-NCC1 | 65 |
| Figura 46: Imagens de MEV das amostras PU puro em (a), (b) e (c), PU-NCC1 em (d), (e) e (f), PU-c-NCC1 em (g), (h), (i). Aumentos de 5000 vezes em (a), (d) e (g) com escala de 10 μm . Aumento de 10000 vezes em (b), (e) e (h) com escala de 5 μm . Aumento de 17500 vezes em (c), (f) e (i) com escala de 3 μm | 66 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Dimensões das células unitárias de polimorfos de celulose estudadas por DRX ¹⁵ .. | 10 |
| Tabela 2: Módulo elástico e densidade de diferentes materiais ⁷ | 17 |
| Tabela 3: Organização das amostras quanto à composição e nomenclatura | 30 |
| Tabela 4: Principais frequências vibracionais dos NCC ⁶⁴ | 36 |
| Tabela 5: Dados termogravimétricos dos NCC e celulose | 40 |
| Tabela 6: Principais frequências vibracionais dos reagentes PCL-diol, BDO e HDI | 43 |
| Tabela 7: Principais frequências vibracionais do PU | 45 |
| Tabela 8: Dados termogravimétricos do PU puro e PCL-diol..... | 47 |
| Tabela 9: Transições térmicas do PU puro e PCL-diol | 48 |
| Tabela 10: Dados termogravimétricos do PU puro comparado aos bionanocompósitos | 52 |
| Tabela 11: Transições térmicas do PU puro comparado aos bionanocompósitos..... | 53 |
| Tabela 12: Comparação das propriedades mecânicas dos bionanocompósitos e PU..... | 54 |
| Tabela 13: Dados termogravimétricos do PU-c-NCC1 comparado a PU-NCC1 e PU puro ... | 58 |
| Tabela 14: Transições térmicas do PU-c-NCC comparado ao PU-NCC1e PU puro | 60 |
| Tabela 15: Comparação das propriedades mecânicas do PU-c-NCC, PU e PU-NCC | 61 |
| Tabela 16: Dados relativos aos picos e cristalinidade do PU puro, PU-NCC1 e PU-c-NCC1 | 63 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR: Reflectância total atenuada

BDO: 1,4-Butanodiol

CB: Celulose bacteriana

C-H: Ligação simples entre Carbono e Hidrogênio

cm: Centímetro

cm³: Centímetro cúbico

CM: Celulose microcristalina

CMF: Celulose microfibrilar

C=N: Ligação dupla entre Carbono e Nitrogênio

CNF: Celulose nanofibrilar

C-O-C: Ligação simples entre Carbono e Oxigênio

D: Diâmetro

DCE: 1,2-Dicloroetano

DRX: Difração de raios X

DSC: Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

DTG: Derivada da Análise Termogravimétrica

Endo: Endotérmico

g: Gramas (medida de massa)

GPa: Giga Pascal

h: horas

HDI: Hexametileno diisocianato

IPDA: Isoforona diisocianato

IV-FT: Infravermelho com Transformada de Fourier

J: Joule

KN: Kilo Newton

KV: Kilo Volts

L: comprimento

mm: Milímetro

m/m: Concentração massa/massa

mm/min: Milímetro/minuto - taxa de velocidade de ensaio de tração

MDI: 4,4-difenil metano diisocianato

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA: Microscopia de força atômica

mL: Mililitro

MPa: Mega Pascal

m/v: Concentração massa/volume

NCC: Nanocristais de celulose

-N=C=O: Grupo funcional de isocianato

N-H: Ligação simples entre Nitrogênio e Hidrogênio

nm: Nanometro

O-H: Ligação simples entre oxigênio e hidrogênio

PP: Polipropileno

PCL-diol: Poli(ϵ -caprolactona) diol

PE: Polietileno

PEG: Polietilenoglicol

PET: Polietileno tereftalato

PGA: Poli(ácido glicólico)

pH: Potencial hidrogeniônico

PHAs: Poli(hidroxialcanoatos)

PHB: Polihidroxibutirato

PLA: Poli(ácido láctico)

PU: Poliuretano

t: Tonelada

TG: Análise Termogravimétrica

v/v: Concentração volume/volume

LISTA DE SÍMBOLOS

δ : Deformação

ν : Estiramento

$^{\circ}\text{C}$: Graus Celsius

\AA : Ângstrom

θ : Teta

μm : Micrometro

I_{α} : Celulose triclínica

I_{β} : Celulose monoclínica

ΔH_{fus} : Variação de entalpia durante o processo de fusão

T_{endset} : Temperatura final de perda de massa

T_g : Temperatura de transição vítrea

$T_{\text{máx}}$: Temperatura de máxima perda de massa

T_{onset} : Temperatura inicial de perda de massa

RESUMO

Nesta dissertação de mestrado, nanocristais de celulose preparados a partir de polpa de eucalipto foram utilizados como material de reforço em uma matriz polimérica. O poliuretano foi sintetizado a partir da poli(ϵ -caprolactona)-diol, em única etapa de polimerização. Os nanocristais foram obtidos por meio de hidrólise com ácido sulfúrico e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria. As dimensões dos nanocristais obtidos apresentaram em média 145 ± 25 nm de comprimento e $6 \pm 1,5$ nm de diâmetro. Para preparação dos nanocompósitos de poliuretano com nanocristais de celulose foram utilizadas duas diferentes estratégias: polimerização com a presença das nanopartículas no meio reacional (*in situ*) e mistura simples do polímero dissolvido em solvente orgânico, com os nanocristais dispersos no mesmo solvente, seguido de evaporação (*casting*). A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para avaliar as possíveis alterações estruturais causadas pela presença das nanopartículas de celulose no polímero puro. A partir da polimerização *in situ*, observou-se que bastões de nanocristais de celulose foram covalentemente ligados às cadeias de poliuretano durante a síntese do pré-polímero. A influência da presença, em diferentes concentrações, dos nanocristais na degradação térmica dos nanocompósitos pôde ser investigada por termogravimetria. A resistência térmica dos nanobiocompósitos aumenta, à medida que a concentração dos nanocristais nas amostras aumenta até o limite de 3%. O efeito da presença dos nanocristais na separação das fases flexível e rígida; na mobilidade das cadeias poliméricas e dispersão das nanopartículas na matriz polimérica foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial. Através de ensaio de tração observou-se que o módulo elástico aumenta significativamente até a concentração de 3% de nanopartículas. A presença de nanocristais covalentemente ligados à matriz altera a resposta mecânica do material, como pôde ser observado pelos parâmetros analisados nessa dissertação. O efeito da inserção dos nanocristais na cristalinidade do material foi analisado por difração de raios X.

Palavras-chave: nanocristais de celulose, poliuretano, nanobiocompósitos.

ABSTRACT

Cellulose nanocrystals (CNC) were prepared from eucalyptus wood pulp and they were used as reinforcement material in a polyurethane polymeric matrix. The polyurethane (PU) was synthesized from poly (ϵ -caprolactone)-diol, in one step polymerization. The nanocrystals were obtained by acid hydrolysis with sulfuric acid and the obtained CNC were characterized by scanning electron microscopy, X ray diffraction, infrared spectroscopy and thermogravimetry analysis. The mean values of the length (L) and diameter (D) of the isolated CNC were determined to be 145 ± 25 nm and 6 ± 1.5 nm, respectively, giving an aspect ratio (L/D) around 24. For the preparation of PU composite CNC, two different strategies have been used: polymerization in the presence of the cellulose nanoparticles in the reaction medium (in situ) and by casting. The infrared spectroscopy was used to evaluate possible structural changes caused by the presence of CNC in the neat PU. From the in situ polymerization, it was observed that the cellulose nanocrystals nanorods were covalently attached to the polymer chains during the synthesis of the PU prepolymer. The influence of the CNC, in different concentrations, in thermal degradation of the nanocomposites could be investigated by thermogravimetry. The thermal resistance of the nanocomposites increases as the nanocrystal concentration in the sample increases up to the limit of 3%. The effect of the nanocrystals in the presence of phase separation flexible and rigid, the mobility of polymer chains and dispersion of the nanoparticles in the polymer matrix was evaluated by differential scanning calorimetry. Tensile test showed that the elastic modulus increased significantly up to 3% concentration of the nanoparticles. The presence of nanocrystals covalently bound to the matrix changes the mechanical properties of the composite, as observed by the parameters analyzed in this dissertation. The effect of the incorporation of the CNC in the crystallinity of the material was analyzed by X-ray diffraction.

Keywords: cellulose nanocrystals, polyurethane, nanocomposites.

1. INTRODUÇÃO

Devido a grande diversidade de aplicações, os materiais poliméricos são extensivamente utilizados em nosso cotidiano. As demandas da sociedade moderna exigem materiais cada vez mais multifuncionais, financeiramente acessíveis e ambientalmente corretos. Os polímeros, cuja produção é estimada na ordem de 180.000.000 t/ano ¹, têm um papel diversificado e importante, estando presente em praticamente todos os setores da economia: medicina, agricultura, construção civil, embalagens, eletroeletrônicos, automobilístico, farmacêutico, entre outros. Como consequência, observamos ao longo dos anos um grande acúmulo dos resíduos destes materiais, visto que os polímeros em sua maioria de origem petroquímica, apresentam um processo de degradação natural muito lento.

Algumas alternativas para diminuir o impacto desses materiais no ambiente são a reciclagem, incineração, disposição em aterros sanitários, compostagem e produção de polímeros biodegradáveis. Aparentemente, a incineração pode ser vantajosa por diminuir rapidamente a quantidade de material acumulada no meio ambiente, no entanto alguns produtos tóxicos ou muito prejudiciais aos ecossistemas podem ser gerados. Além disso, é um processo caro devido ao custo elevado dos fornos de aquecimento. A incineração do PVC, por exemplo, pode liberar na atmosfera ácido clorídrico, HCl(g), um dos gases responsáveis pela acidificação da chuva ². Os aterros sanitários são locais preparados para receber grande quantidade de resíduos plásticos e de outra natureza. O acúmulo de grandes quantidades de resíduos plásticos resulta em poluição visual causada pelo grande volume do material, além do risco à saúde devido à possibilidade de proliferação de mosquitos transmissores de doenças. Já a reciclagem promove a economia da matéria prima inicial, diminuição de resíduos acumulados, além da possibilidade de produção de novos materiais poliméricos a baixo custo.

O processo da compostagem é na verdade um conjunto de técnicas aplicadas para promover a decomposição de materiais orgânicos, com a finalidade de obter como produto de degradação um material estável, rico em húmus e nutrientes minerais, em um tempo reduzido ^{2;3}.

Sendo a temática de acumulação de plásticos uma questão global, vários países têm tomado iniciativas de redução de uso ou mesmo eliminação de sacolas plásticas em

estabelecimentos comerciais, além do incentivo ao uso de sacolas de pano, cestos, caixas ou outros meios retornáveis para acondicionar compras. No contexto atual, muitas vezes as sacolas plásticas acabam sendo descartadas sem controle, chegando rapidamente às vias de escoamento pluvial, dificultando a vazão de esgotos e água das chuvas. A distribuição controlada deste produto pode representar em médio prazo uma medida positiva na diminuição de resíduos plásticos. Todavia, uma solução definitiva e promissora em escala global é a formulação de novos polímeros e compósitos 100% biodegradáveis para as mais diversas aplicações encontradas para os diferentes tipos de materiais poliméricos.

A produção de polímeros com caráter biodegradável e que apresentem potencial para aplicações tecnológicas tem sido bastante explorada pela comunidade científica nos últimos anos. Esses podem ser de origem natural, como os poli(hidroxicarboxilatos) PHAs, que possuem propriedades semelhantes às dos plásticos petroquímicos, ou origem sintética, como poli(ácido láctico) PLA; poli(ácido glicólico) PGA; poli(ϵ -caprolactona) PCL ². Os poliuretanos são polímeros sintéticos que podem apresentar caráter biodegradável por apresentar ligações hidrolisáveis em sua estrutura. Ainda, a possibilidade de formação de compósitos com fibras degradáveis pode ser utilizada como estratégia para conferir ou intensificar a degradabilidade nestes materiais ⁴.

O Brasil é um importante produtor agrícola e por isso gera anualmente milhares de toneladas de biomassa. Essa biomassa é formada por fibras vegetais ou fibras lignocelulósicas que podem ser utilizadas como carga de reforço para a confecção de novos materiais. A produção de compósitos com matrizes biodegradáveis promove a preparação de materiais competitivos por terem propriedades mecânicas, térmicas e de barreira que podem ser melhoradas. Assim como a produção de materiais ambientalmente corretos têm recebido cada vez mais atenção dos pesquisadores, a utilização de fibras vegetais tem aumentado cada vez mais, sendo essas provenientes de diversas matrizes, como algodão; eucalipto; tunicados (animal marinho, do filo dos cordados, que se alimenta por filtração e possui um manto de celulose), resíduos de produção de açúcar e álcool, juta, côco, cical.

Os nanocristais de celulose são formados convencionalmente a partir da hidrólise ácida das fibras de celulose, embora outros métodos já foram reportados na literatura ^{5; 6}. Os nanocristais têm características específicas dimensionais e de rigidez, e apresentam algumas propriedades interessantes, como comportamento quiral nemático (item 2.2). Eles podem ser

utilizados como cargas de reforço em matrizes poliméricas, com o objetivo de produzir novos materiais, com propriedades melhoradas.

Nesta dissertação de mestrado foram preparados, caracterizados e incorporados nanocristais de celulose, obtidos a partir de polpa de eucalipto, em filmes de poliuretano à base de poli(ϵ -caprolactona) diol. Essas nanopartículas de celulose possuem várias vantagens em relação a outros materiais ou nanopartículas usados como reforço: a baixa densidade, seu caráter renovável, a biodegradabilidade e a sua disponibilidade, o que resulta em baixo custo relativo às nanofibras sintéticas, além de suas excelentes propriedades mecânicas ⁷.

Os nanocristais de celulose foram inseridos em filmes de poliuretano em diferentes concentrações e utilizando duas técnicas diferentes: formação de compósitos através de polimerização com as partículas no meio reacional (*in situ*) e por evaporação de solvente (*casting*). As modificações provocadas nos filmes de PU sintetizados, pela inserção das partículas, foram avaliadas por diferentes técnicas de caracterização, e a influência das nanopartículas nas propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas foram descritas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Celulose

A celulose é um polímero natural, biodegradável, abundante em nosso planeta e o principal constituinte da biomassa. Bilhões de toneladas são produzidos por ano. Sua unidade básica de repetição é constituída por duas moléculas de D-glicose, um dímero, também denominado celobiose (Figura 1). A celulose pode ser considerada um polímero isotático da celobiose⁸. Vegetais e algas são capazes de sintetizar a celulose por meio da fotossíntese. Além disso, ela pode ser sintetizada por cianobactérias, algas, fungos, amebas e invertebrados marinhos. O *Acetobacter xylinum* é a única espécie de microrganismo capaz de produzir celulose em quantidades comerciais⁹

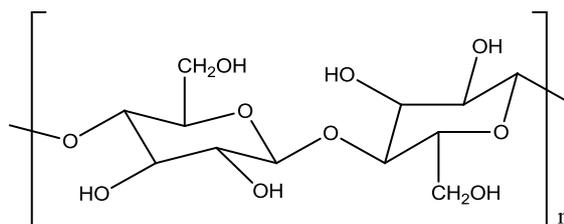


Figura 1: Estrutura básica de repetição da celulose (celobiose)¹⁰.

Na natureza encontramos a celulose na forma de fibras vegetais, e não como uma molécula isolada. Segundo Silva e colaboradores (2009), fibras vegetais são compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como uma barreira natural à degradação microbiana, além de servir como proteção mecânica. Na semente e na polpa do algodão, a celulose é encontrada quase pura (aproximadamente 91% de celulose), enquanto na madeira ela encontra-se misturada à hemicelulose e lignina, e precisa ser isolada.

Durante a biosíntese da celulose, forças de Van Der Waals e interações intermoleculares tipo ligação de hidrogênio entre hidroxilas livres e átomos de oxigênio em moléculas vizinhas promovem a polimerização. As interações intermoleculares predominantes são representadas na Figura 2. Essas interações são responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias e a formação de estruturas sucessivas que dão origem a um polímero linear extenso,

que constitui a parede celular da fibra. O número de unidades de glicose pode chegar a 15000⁷. As unidades de celobiose transportam grupos hidroxila nas posições C2, C3, e C6, que são acessíveis para as reações típicas dos álcoois primários e secundários⁸.

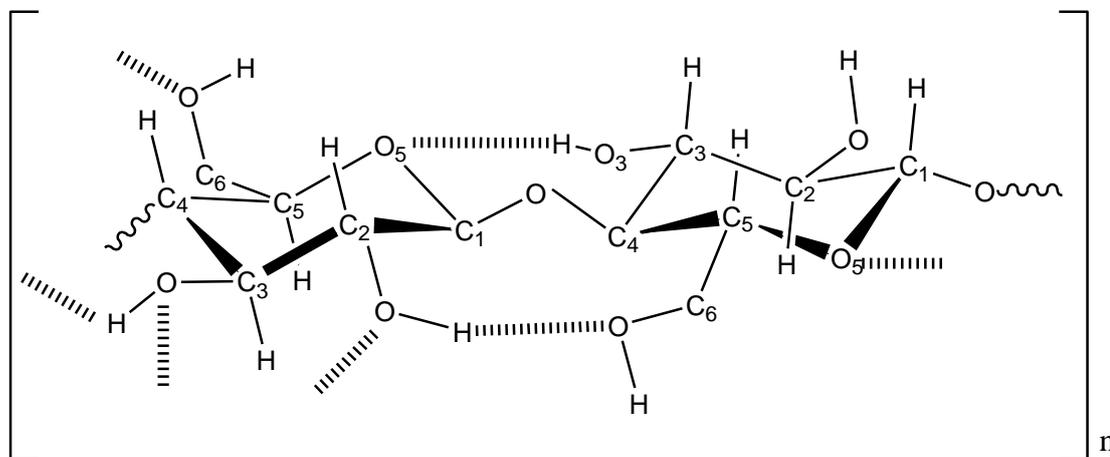


Figura 2: Representação das interações intermoleculares e intramoleculares entre as cadeias de celobiose¹¹

As moléculas longas e delgadas da celulose estão associadas de forma organizada (Figura 3). Formam-se micelas (agrupamentos de cadeias em feixes), microfibrilas ou celulose microfibrilar (agregados de micelas), e microfibrilas (agregados de microfibrilas que também podem ser denominados fibrilas). As microfibrilas possuem aproximadamente 10 a 100 nm de espessura e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas. A cristalinidade da celulose é explicada pela organização dos arranjos das moléculas em regiões chamadas micelas, componentes das microfibrilas. As microfibrilas se entrelaçam e formam correntes finas, que por sua vez enrolam-se como fios dentro de um cabo. Estes cabos correspondem as microfibrilas que podem apresentar 0.5 micrômetros de largura e 4 micrômetros de comprimento¹².

A primeira referência à existência de regiões cristalinas intercaladas com regiões amorfas na estrutura da celulose foi feita por Nageli e Schwendener que em 1877 confirmaram a anisotropia óptica de produtos de origem vegetal, em paredes celulares e em fibras¹³.

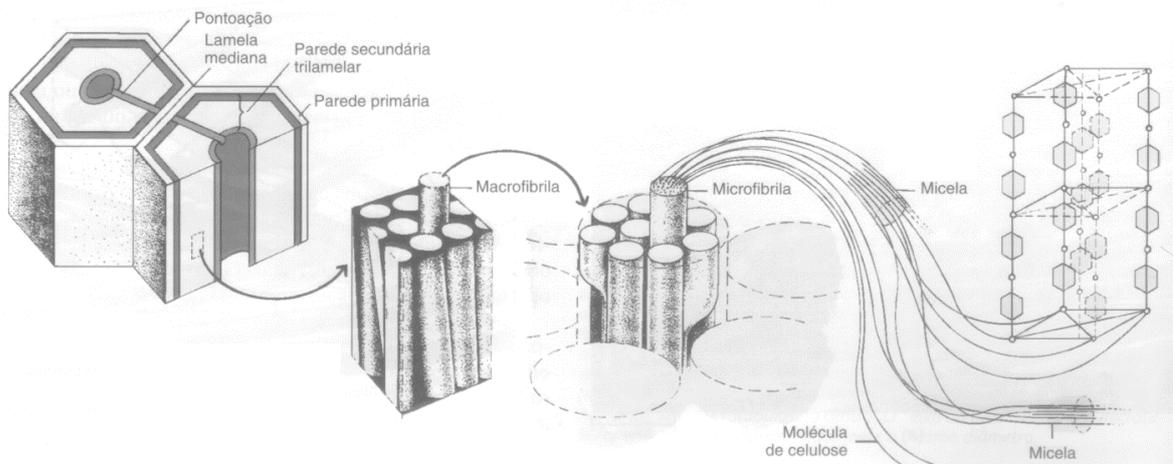


Figura 3: Representação fibrilar da parede celular ¹²

No que se refere à celulose produzida por bactérias, a *Acetobacter xylinum* é uma bactéria gram negativa, aeróbia, que excreta fibrilas de celulose, também denominadas biocelulose. Essa é uma função comum de seu metabolismo, possivelmente para proteção contra radiação ultravioleta. O diâmetro das fibras de biocelulose é cerca de 1/100 do diâmetro das fibras de celulose produzida por plantas (Figura 4). A porção sólida da biocelulose é menor que 1%, porém ela é livre de hemicelulose e lignina ¹⁴.

Uma aplicação importante de celulose bacteriana (CB) no Brasil é a produção de peles artificiais que são comercializadas na forma de membranas gelatinosas e apresentam boas propriedades de permeação de líquidos e gases, boa resistência mecânica e baixa ocorrência de irritação local ^{9; 14}.

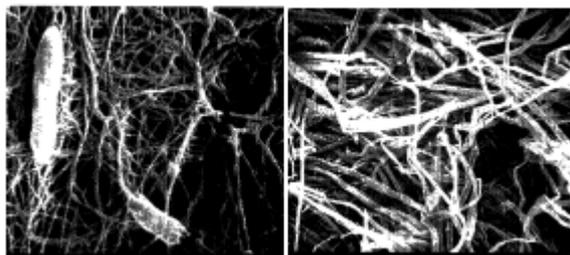


Figura 4: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de celulose bacteriana (esquerda) com aumento de 20.000 vezes e celulose produzida por plantas (direita) com aumento de 200 vezes ¹⁴

Na celulose de origem vegetal, as microfibrilas são constituídas de regiões cristalinas altamente ordenadas, e regiões amorfas, desordenadas, sendo a última considerada por alguns autores uma região onde a cristalização foi defeituosa ¹⁵. O grau de cristalinidade da celulose depende da proporção entre as regiões cristalina e amorfa. A celulose de algodão apresenta cristalinidade de aproximadamente 70% e a celulose de árvores 40% ¹⁶.

A origem da celulose, a biossíntese e o método utilizado para a extração podem influenciar as características estruturais das partículas (Figura 5).

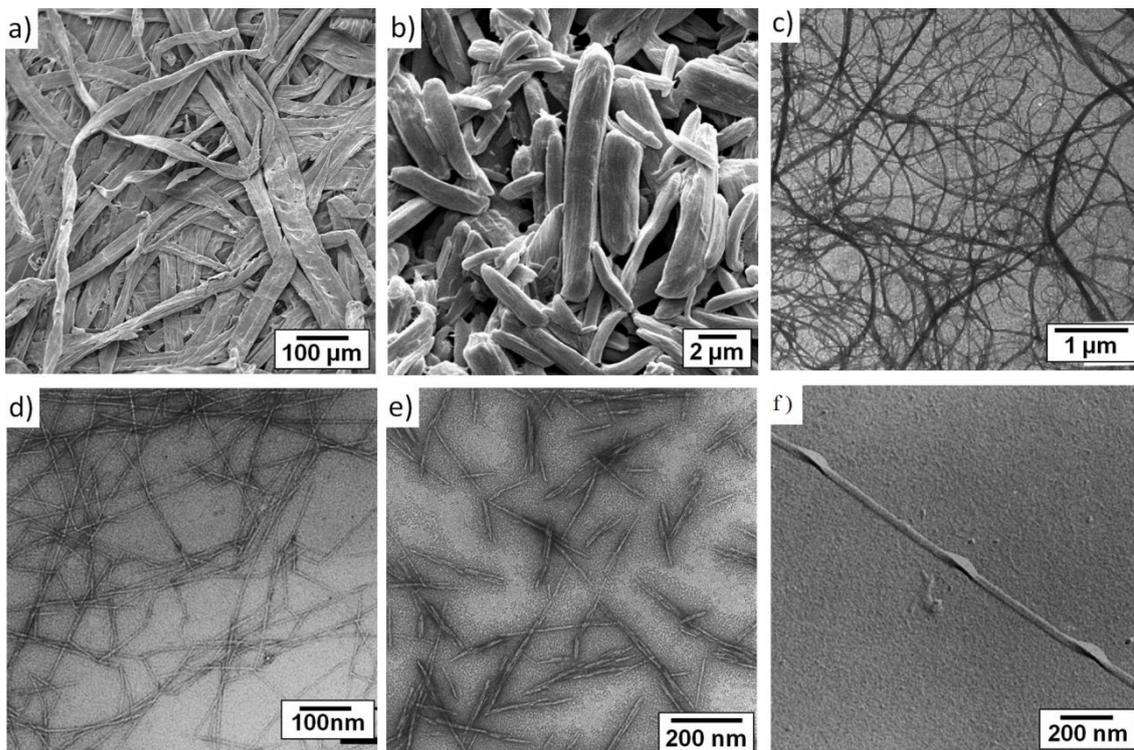


Figura 5: Microscopia eletrônica de transmissão ou varredura (MET ou MEV) de diferentes partículas celulósicas. a) MEV Fibra de madeira, b) MEV celulose microcristalina (CM), c) MET Celulose microfibrilar (CMF), d) MET Celulose nanofibrilar (CNF), e) MET de nanocristais de celulose obtidos de madeira, f) MET de celulose de alga⁷

As fibras vegetais tem estrutura complexa. Além de celulose, hemicelulose e lignina, também podem ser encontrados compostos inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, gorduras, terpenos, alcaloides, graxas, etc. A hemicelulose é um polissacarídeo hidrofílico de natureza amorfa. O grau de polimerização da hemicelulose varia entre 100 a 200. A lignina é uma resina amorfa que, depois da celulose, é o polímero mais abundante encontrado nas

plantas. Ela mantém a coesão entre as fibras, possuindo a função de adicionar resistência à parede celular por ser rígida. Geralmente ela é encontrada em células que tem função de sustentação mecânica. As formações de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e hemicelulose fazem com que as forças de coesão entre a lignina e as fibras de celulose sejam ampliadas ¹⁶.

Dependendo da atividade que as células desenvolvem na estrutura da planta ou da idade das células, as paredes celulares podem ter espessuras variadas. As camadas celulósicas formadas inicialmente formam a parede primária. A lamela média é uma região de união das paredes primárias de células adjacentes. A parede secundária é composta de três camadas distintas, chamadas S1, S2 e S3. Estas diferem entre si quanto à orientação das microfibrilas de celulose. Esta estrutura laminada aumenta a resistência das paredes celulares. As microfibrilas são depositadas em um padrão mais denso na parede secundária (Figura 6). A matriz da cadeia secundária é composta de hemicelulose ¹².

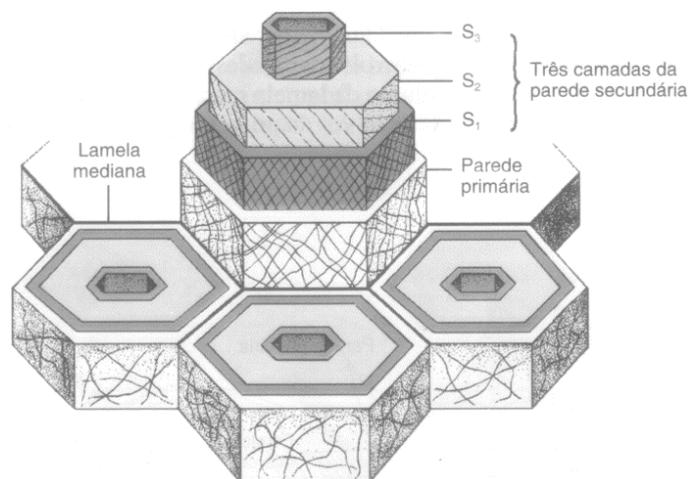


Figura 6: Estrutura das fibras de celulose. ¹²

A literatura especializada classifica a celulose como nativa ou regenerada. Celulose nativa refere-se à forma como está presente na natureza. Celulose regenerada pode ser obtida por meio de tratamento da celulose com solução alcalina (mercerização) ou por meio de dissolução da celulose, seguida de sua regeneração por recristalização ¹⁵.

VanderHart e Atalla (1984) provaram por meio de ressonância magnética nuclear de carbono 13 em estado sólido (¹³C CP/MAS NMR), que a celulose nativa era formada por duas estruturas cristalinas (Figura 7), uma monoclínica, celulose I_β, e uma triclínica, celulose I_α.

Esta pode ser transformada na celulose I_{β} de forma irreversível devido a sua estrutura cristalina metaestável, por meio de tratamento térmico em solução alcalina ou tratamento térmico (alta temperatura) em solvente orgânico e atmosfera inerte de gás Hélio. No entanto, a conversão não é completa ¹⁷.

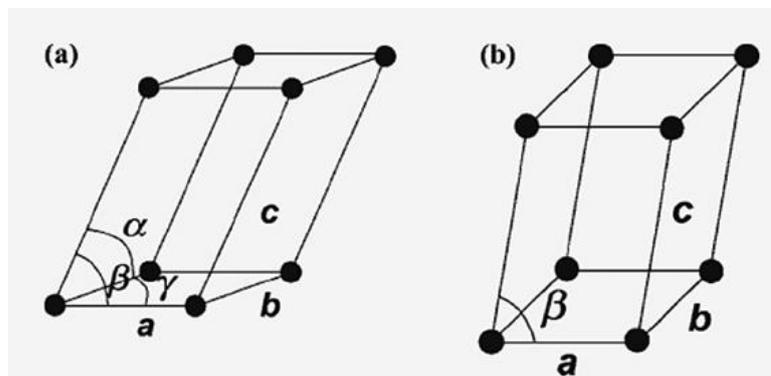


Figura 7: Orientação relativa das células unitárias das estruturas I_{α} (a) e I_{β} (b) de celulose nativa. ¹⁵

A proporção entre uma e outra fração em uma amostra de celulose nativa depende da natureza da celulose, ou seja, da sua origem ¹⁸. Nas celuloses de algodão, rami e madeira, a fração monoclinica é predominante com uma taxa de aproximadamente 70%. A taxa de celulose triclinica em celulose bacteriana e de algas *Valonia* é de aproximadamente 60% ^{9; 15}. A célula unitária da celulose I_{α} é composta de uma cadeia de celulose enquanto a célula unitária da celulose I_{β} é composta de duas cadeias de celulose ⁹.

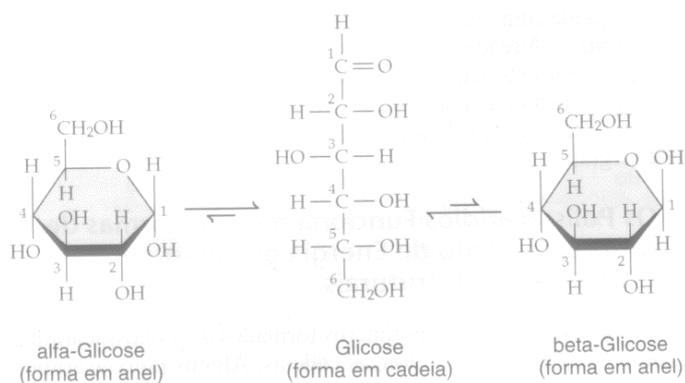
Alterações nas dimensões da célula unitária e estrutura cristalina podem acontecer dependendo do tipo de tratamento químico e/ou térmico ao qual a celulose nativa é submetida. Seis polimorfos de celulose interconversíveis são conhecidos: I (celulose nativa), II, III₁, III₂, IV₁ e IV₂. A Tabela 1 apresenta as dimensões de alguns destes polimorfos. Os polimorfos I e II são mais estudados por se tratarem respectivamente da forma como a celulose é encontrada na natureza e da forma que a celulose assume após tratamento com solução alcalina. Este é o processo clássico de extração da polpa de celulose da madeira para fabricação de papel, também conhecido como Kraft que utiliza hidróxido de sódio ^{15; 18}

Tabela 1: Dimensões das células unitárias de polimorfos de celulose estudadas por DRX¹⁵

| Polimorfo | Dimensões | | | |
|--------------|-----------|------|-------|-------------|
| | a, Å | b, Å | c, Å | β , ° |
| Celulose I | 7,85 | 8,17 | 10,34 | 96,4 |
| Celulose II | 9,08 | 7,92 | 10,34 | 117,3 |
| Celulose III | 9,9 | 7,74 | 10,3 | 122 |
| Celulose IV | 7,9 | 8,11 | 10,3 | 90 |

O polimorfo II têm estrutura monoclinica e são utilizados na fabricação de celofane (filmes transparentes), Rayon® e Tencel® (fibra têxtil sintética). O polimorfo III pode ser formado a partir dos polimorfos I ou II quando são submetidos a tratamento com solução aquosa de amônia. Em sequência, pode-se por meio de tratamento térmico (aproximadamente 260°C, na presença de glicerol) produzir o polimorfo IV^{7; 15}.

Em alguns sistemas vivos, as formas α e β das moléculas de glicose em forma de anel ocorrem em equilíbrio (Figura 8). A celulose consiste inteiramente de monômeros de D-glicose, unidos por ligações éter β -1,4. Cada molécula de glicose está deslocada em 180° em relação à molécula vizinha (Figura 9). Os grupos hidroxilas formam ligações de hidrogênio com hidroxilas vizinhas, resultando em um feixe de moléculas paralelas de celulose unidas por interligações (Figura 10).

Figura 8: Representação da interconversão da glicose nas formas alfa ou beta¹²

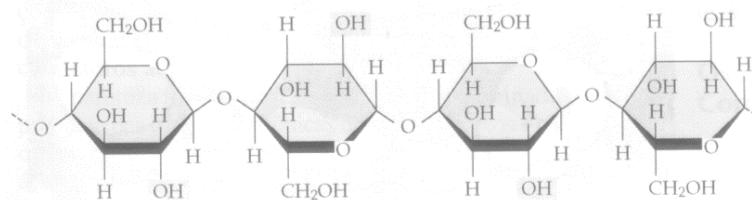


Figura 9: Representação das ligações β 1-4 glicosídicas ¹²

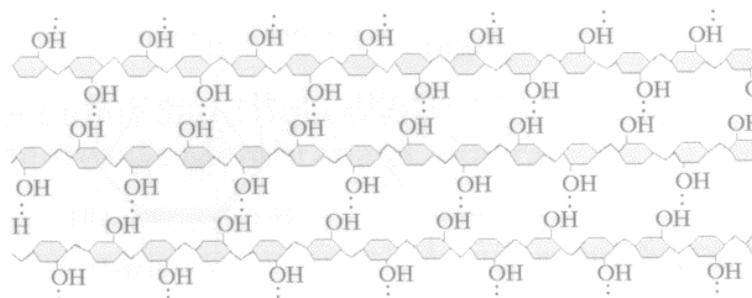


Figura 10: Representação das interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio em linha tracejada ¹²

As cadeias de celulose podem ter diferentes funcionalidades química em suas extremidades (Figura 11). Em uma extremidade tem-se o produto de um álcool e um aldeído, uma unidade de hemiacetal (*reducing end*), enquanto a outra extremidade apresenta hidroxilas (*nonreducing end*)⁸.

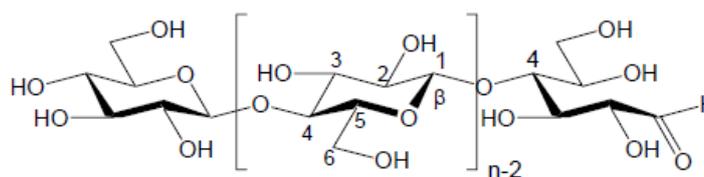


Figura 11 Diferentes terminações das cadeias poliméricas da celulose ⁸

Quanto aos vários tipos de partículas celulósicas que podem ser obtidas, salienta-se que a nomenclatura de partículas, fibras, microfibras e nanopartículas preparadas a partir da celulose estão em fase de estabelecimento de um padrão internacional. Observa-se na literatura a utilização de diferentes termos para definir certos grupos de partículas celulósicas. A nomenclatura adotada neste texto de dissertação está de acordo com alguns artigos mais

recentes na literatura e de discussões internacionais a respeito do assunto ^{7; 19}. Sucintamente, entre as principais estruturas celulósicas existentes, destaca-se a celulose bacteriana (CB), que apresenta fitas em torno de 10 nm de espessura e comprimento de vários micrômetros (500 nm – 1 µm ou mais). Entre as partículas de celulose obtidas de celulose vegetal, as microfibrilas de celulose e os nanocristais de celulose (NCC) são os mais estudados e aplicados, principalmente para a formação de compósitos e nanocompósitos poliméricos. As microfibrilas são obtidas por meio de processos de aplicações de alta pressão e cisalhamento em fibras de celulose, enquanto que os NCC são obtidos através de hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico, fosfórico ou clorídrico. As dimensões dos NCC se encontra, na maior parte das vezes, entre 4-6 nm de espessura e entre 100-200 nm de comprimento ⁷.

2.2. Nanocristais de celulose (NCC)

Também conhecido como *nanowhiskers*, os NCC constituem-se de domínios cristalinos de fontes celulósicas, isolados principalmente por meio de hidrólise ácida, e são assim chamados devido a suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento ¹⁵. Uma variedade incomensurável de materiais celulósicos podem ser utilizados para produzir NCC, como por exemplo, madeiras de reflorestamento, sisal, curauá, bambu, piaçava, licuri, além de resíduos provenientes da agroindústria como bagaço de cana, casca de arroz e palha de milho ²⁰.

Ranby e colaboradores (1951) publicaram o primeiro trabalho descrevendo a preparação de NCC através de hidrólise com ácido sulfúrico. A preparação de NCC com ácido clorídrico é relatada em um artigo em 1962 por Battista e Smith, cuja descoberta é registrada em patente em 1961 ^{13; 15; 16; 21}. Apesar dos NCC terem sido relatados pela primeira vez em 1951, foi somente em 1995 que foi descrito o uso de NCC em compósitos poliméricos ²².

Mantendo-se o controle das condições da hidrólise, é possível isolar os NCC. O processo baseia-se na diferente velocidade de ataque às frações amorfas (desorganizadas) da celulose, em relação ao ataque às frações cristalinas (organizadas). Isso permite a obtenção de cristais individuais, pois somente a fração cristalina é preservada (Figura 12). A estrutura

crystalina, as dimensões e morfologia apresentadas pelos NCC vão depender das variáveis do tratamento térmico e químico que a celulose for submetida e da origem da fibra.

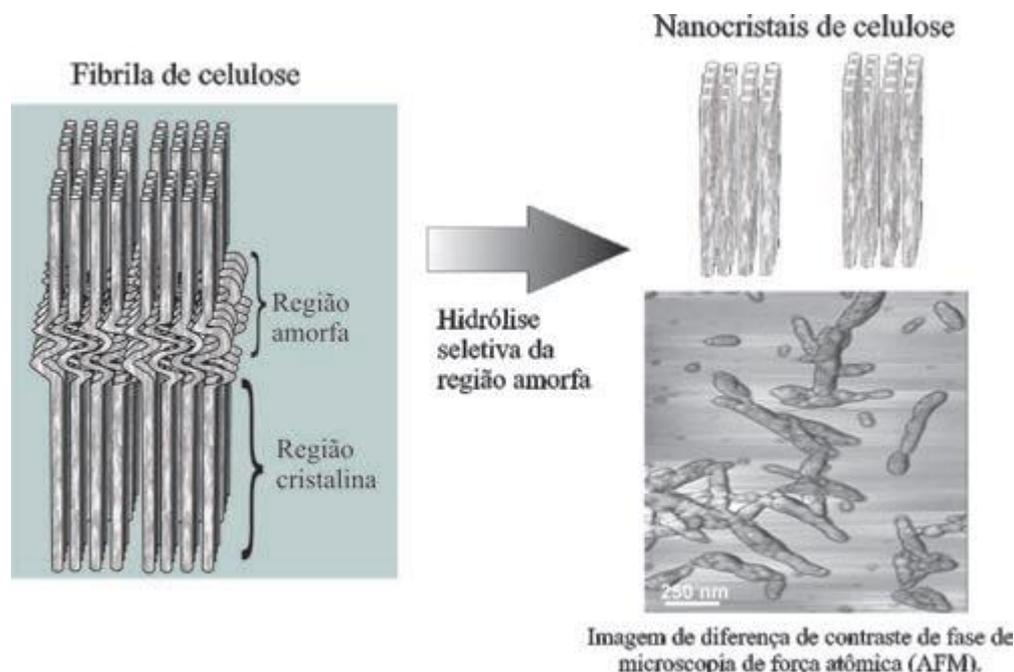


Figura 12 Hidrólise seletiva da região amorfa das fibras de celulose ¹⁶

O processo mais comum de extração e preparação dos NCC é a hidrólise utilizando preferencialmente ácido sulfúrico. Quando o ácido clorídrico é utilizado na hidrólise, os NCC apresentam limitada dispersão em água ²³. O grande número de hidroxilas livres na estrutura dos NCC faz com que as partículas formem agregados por meio da extensa possibilidade de ligações de hidrogênio. Quando ácido sulfúrico é utilizado na hidrólise, ocorre além da hidrólise, a reação direta entre o ácido e as hidroxilas formando grupos éster - sulfatos negativamente carregados. A presença dessas cargas na superfície gera repulsão eletrostática entre os NCC, o que facilita a dispersão em água e geram propriedades ópticas para o material ^{24; 25} demonstraram a importância dessas cargas superficiais na formação de suspensões estáveis, ao perceberem que a adição de sal à suspensão provocava a destruição dos arranjos e floculação dos cristais.

É possível encontrar na literatura alguns casos em que outras metodologias foram adotadas para a preparação de NCC: extração com ácido fosfórico ²⁶, ácido bromídrico ²⁷, líquidos iônicos ²⁸, dissolução em N,N-dimetilacetamida ⁶, hidrólise enzimática ⁵. Também encontramos na literatura suspensões estáveis com material disperso em solventes orgânicos, como tolueno e ciclohexano ²⁹; formamida, dimetilsulfóxido e N,N-dimetilformamida ³⁰, etc.

A Figura 13 apresenta imagens obtidas a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para amostras de NCC obtidos a partir de suspensões diluídas de algodão, tunicado e polpa de beterraba. Os cristais de celulose obtidos a partir da hidrólise em ácido sulfúrico possuem comprimento e espessura de aproximadamente 200nm e 5nm a partir de algodão e 1 μ m e 150Å a partir de tunicados.

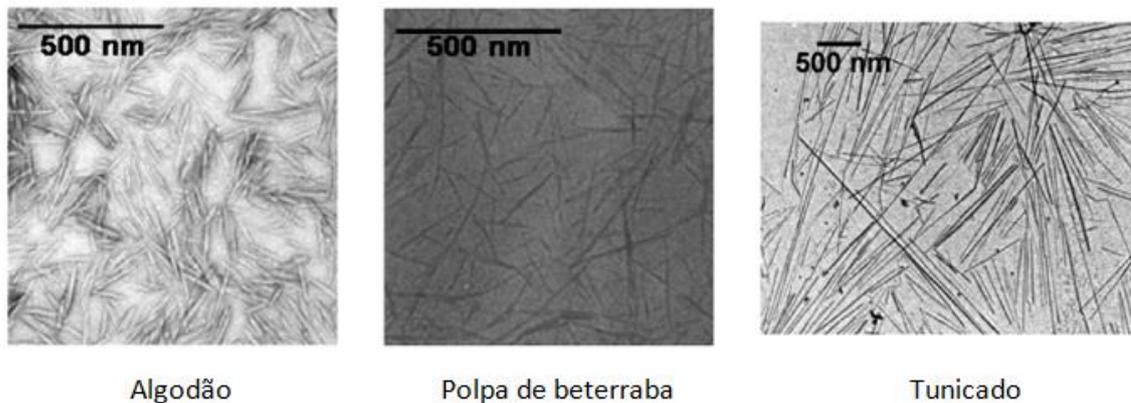


Figura 13: Micrografias de NCC obtidos a partir de diferentes substratos ¹³

Dong e colaboradores (1998) estudaram o efeito das variáveis da hidrólise de fibras de algodão com ácido sulfúrico. Eles observaram através das técnicas de MET, ressonância magnética nuclear, difração de raios X (DRX), microscopia de força atômica (MFA) e difração de nêutrons a diminuição no comprimento dos NCC e aumento das cargas superficiais com o aumento do tempo da hidrólise ³¹.

A utilização dos NCC como carga de reforço ou em aplicações mais complexas é um assunto de grande interesse. Os NCC apresentam características diversificadas em função do substrato natural de origem e também apresentam boas propriedades mecânicas quando comparados a outras cargas inorgânicas, geralmente utilizadas como material de reforço, como nanotubos de carbono ⁷. Algumas outras vantagens de utilização de fibras celulósicas como material de reforço comparado com fibras inorgânicas são: utilização de um material renovável, ampla variedade de escolha de procedência da fibra, baixa densidade, utilização de uma pequena quantidade de material, visto que este possui grande área superficial, baixo custo de matéria prima renovável, que em alguns casos pode ser resíduos além do fato de constituir-se de material não abrasivo ³².

Apesar destas propriedades atrativas, os NCC ainda apresentam algumas limitações para aplicações em larga escala. Um dos principais fatores é a dificuldade de interação entre sua superfície com a matriz a ser reforçada ³³. A natureza hidrofílica e polar dos NCC é incompatível com a maioria dos polímeros termoplásticos, resultando em aglomeração das nanopartículas mesmo em concentrações relativamente baixas .

Cristais de celulose podem sofrer transição de uma fase isotrópica desordenada para uma fase anisotrópica ordenada (Figura 14), onde há um alinhamento dos NCC, gerando a capacidade de despolarizar o plano da luz polarizada. O fenômeno é observado através de polarizadores cruzados e é chamado de birrefringência. Essa transição de fase depende da forma geométrica dos nanocristais, a razão entre comprimento e largura ou razão de aspecto (L/D , onde L é o comprimento e D o diâmetro); da densidade de grupos eletricamente carregados na superfície do cristal e da polidispersão do tamanho dos nanocristais ^{13; 34}. Dependendo do material de partida, os NCC produzidos podem apresentar razão de aspecto variando entre 1 a 100 ¹³.

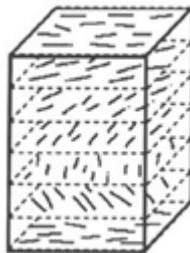


Figura 14: Esquema de distribuição de partículas em uma suspensão concentrada de NCC ²¹

As suspensões podem alcançar um limite máximo (concentração crítica) formando uma fase líquido cristalina nemática quiral ou colestérica. Os NCC ficam organizados ao longo de um vetor direcional, resultando em um alinhamento líquido cristalino nemático quiral. Este é comprovado quando as suspensões são analisadas em microscópio de luz polarizada, onde observam-se padrões semelhantes a impressões digitais ^{7; 13; 21} (Figura 15).

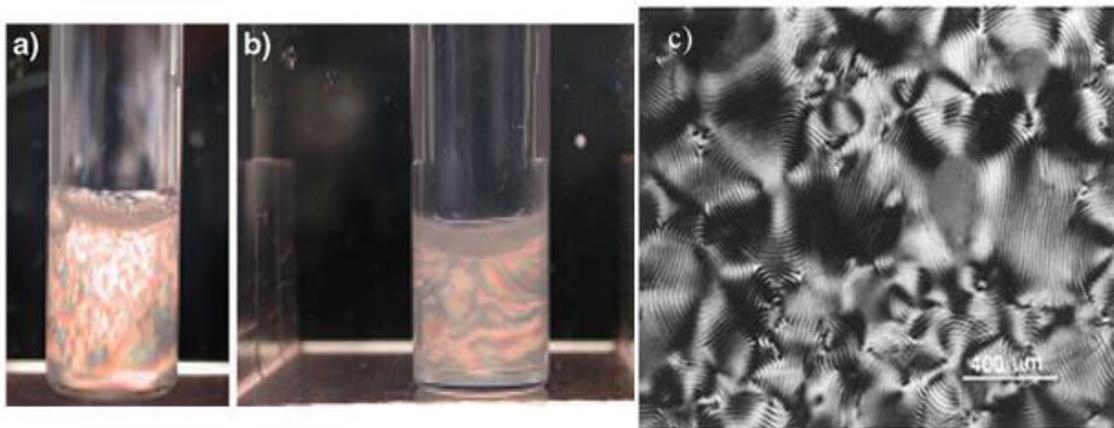


Figura 15: Suspensões de NCC aproximadamente 0.65%. Em (a) e (b) imagens obtidas entre dois polarizadores cruzados mostrando birrefringência das suspensões de NCC obtidos a partir de algodão. (a) Dispersão em água (b) Dispersão em Dimetilsulfóxido ³⁰. (c) Imagem obtida com microscópio óptico de luz polarizada mostrando a textura de impressão digital da estrutura nemática quiral ¹¹

Utilizando desta possibilidade de ordenação dos NCC, Revol e colaboradores, criaram um material com propriedades ópticas interessantes. A partir da polpa de madeira eles criaram filmes de NCC com a capacidade de refletir luz colorida. O comprimento de onda da luz refletida pode ser controlada pelo ajuste da força iônica da suspensão. Esses novos materiais têm um alto potencial de aplicação como os de papéis de segurança, como o papel moeda ¹¹.

No que diz respeito às propriedades mecânicas, há muito tempo o valor absoluto do Módulo de Young (ou módulo elástico) para a celulose tem sido debatido. Após vários trabalhos pioneiros publicados com o tema ^{35; 36; 37 Apud 21}, Sakurada e colaboradores (1962) determinaram experimentalmente o valor do módulo elástico da celulose através de DRX, encontrando o valor de 150 GPa para a celulose I ³⁸. Estimativas teóricas realizadas através de métodos dinâmicos molecular e mecânicos estipulam uma faixa de 100 a 160 GPa ²¹.

Medir propriedades mecânicas de partículas com as dimensões características de nanocristais de celulose é bastante complexo. Sturcova e colaboradores (2005) determinaram o módulo elástico para NCC obtidos a partir de tunicado como 143 GPa e valores na faixa de 50 a 100 GPa para materiais submetidos a hidrólise ácida ³⁹. Segundo Samir e colaboradores (2005), estes valores são próximos ao módulo elástico do Kevlar®, uma fibra sintética à base de poliamida altamente resistente ¹³. A Tabela 2 apresenta dados comparativos para diferentes materiais.

Tabela 2: Módulo elástico e densidade de diferentes materiais ⁷

| Material | Módulo elástico / GPa | Densidade / g.cm ⁻³ |
|----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Kevlar | 124 a 130 | 1,4 |
| Nanotubos de carbono | 270 a 950 | - |
| Fios de aço | 210 | 7,8 |
| Fibras de vidro | 76 | 1.8 |
| NCC | 78 | 1.6 |
| Fibra vegetal | 20 | - |
| Celulose cristalina | 110 a 220 | 1.6 |

Materiais celulósicos têm temperatura inicial de degradação entre 200 a 300 °C, medido através de análise termogravimétrica (TG), dependendo da razão de aquecimento, da modificação química na superfície e da natureza do material. Essa é uma limitação do tipo de polímero termoplástico que pode ser utilizado para formação de nanocompósitos com os NCC, quanto à incorporação das nanopartículas por fusão do polímero (extrusão).

2.3. Polímeros biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis podem ser de origem natural ou sintética. Quando de ocorrência natural, são formados durante o ciclo de crescimento e metabolismo de organismos vivos, e seu processo de síntese envolve reações catalisadas por enzimas. Podemos citar como exemplos desse tipo de polímero (também chamados de biopolímeros) proteínas, ácidos nucleicos, polissacarídeos formados por unidades de glicose, como a celulose e o amido. Inclui-se nessa categoria a quitina, igualmente biossintetizada por organismos vivos e utilizada para preparar quitosana. Quanto aos sintéticos, geralmente são produzidos para alguma aplicação biomédica, como cápsulas de liberação controlada de fármacos, fabricação de implantes ou fios de sutura. Podemos destacar neste caso o poli(ácido lático), poli(ácido glicólico), poli(ϵ -caprolactona). Estima-se que no ano de 2015 o consumo mundial de biopolímeros seja na ordem 1.000.000 t/ano, perfazendo um mercado anual de aproximadamente US\$ 2 bilhões, embora o preço deste material seja cerca de até 50 %

superior aos preços de comercialização das resinas sintéticas mais comuns, obtidas a partir de petróleo, como o polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET) ⁴⁰.

Os mecanismos de degradação de materiais poliméricos são vários: biodegradação, fotodegradação, mecânica, térmica, hidrolítica, oxidativa. A degradação hidrolítica ou hidrólise é atribuída à clivagem de cadeias poliméricas devido ao ataque de moléculas de água catalisadas por ácidos, bases, sais ou enzimas. A hidrólise é favorecida em polímeros que apresentam características químicas e morfologia específicas: elevada hidrofília; baixa cristalinidade e densidade de ligações cruzadas; elevada área superficial e ainda a presença de grupos éster, éter, carbonatos, amidas, acetato, nitrila ou fosfatos em sua estrutura ^{41; 42; 43}

A biodegradação converte compostos orgânicos complexos em compostos mais simples, que são mineralizados e redistribuídos na natureza através de ciclos básicos tal como os ciclos do carbono ou nitrogênio. É um processo irreversível que consiste na modificação física e química, através da ação de microrganismos, como fungos, bactérias ou algas. A degradação do material promove sua fragmentação e mudanças em sua massa molar, resistência mecânica e estrutura química, podendo chegar a condição ideal de formação de somente dióxido de carbono e água, demonstrando a total eliminação do polímero do meio ambiente. Polímeros degradáveis são materiais que sofrem cisão das ligações da cadeia polimérica através de forças químicas, físicas e/ou biológicas a uma taxa que leva à fragmentação ou desintegração dos plásticos. É claro que a composição química, morfologia, hidrofília, orientação, cristalinidade e outras características do polímero afetam sua biodegradabilidade ⁴⁴.

2.4. Poliuretanos

Desde a utilização dos polímeros sintéticos em 1930, foram feitas numerosas tentativas de produzir novos materiais com funções inéditas e alta resistência. No entanto, as exigências cada vez maiores de mercado demandam a produção de polímeros "inteligentes", que sejam multifuncionais e biodegradáveis. Nesse contexto os poliuretanos recebem grande destaque por serem materiais que apresentam as mais diversas aplicabilidades, somado a possibilidade de serem biodegradáveis. ⁴⁵ mostraram que a biodegradabilidade de poliuretanos a base de poliéster pelo Teste de Sturm é fortemente influenciada pela separação das fases

rígidas e flexível do material e a cristalinidade provoca um efeito negativo na biodegradabilidade.⁴⁶ obtiveram bons resultados de degradação hidrolítica de poliuretanos a base de poliéster em pH 11.5, chegando a apresentar 100 % de perda de massa e formação de produtos de hidrólise solúveis em água.

Poliuretanos são sintetizados a partir da reação de poliadição em etapas entre um isocianato (-N=C=O) com um polioliol (OH), ambos com dois ou mais grupos funcionais. Quando a funcionalidade de um ou ambos os reagentes é maior do que dois, é possível sintetizar poliuretanos ramificados ou reticulados. No processo de síntese, comumente são utilizados também extensores de cadeia, surfactantes e agentes de cura. A reação genérica de obtenção de um poliuretano linear derivado de um composto di-hidroxilado e de um diisocianato está representada na Figura 16.

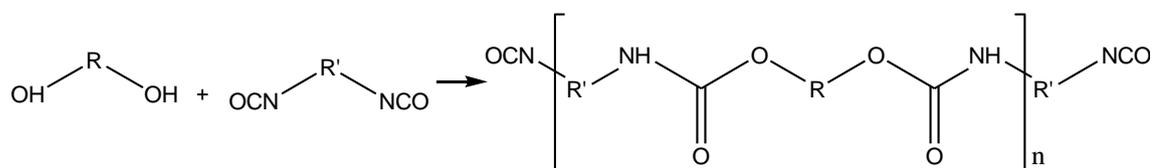


Figura 16: Esquema básico de formação da ligação uretânica

A reação de adição é possibilitada pela presença da ligação dupla C=N dos isocianatos. Átomos de hidrogênio reativos de polioliol ou grupo amino são adicionados ao átomo de nitrogênio do isocianato e os produtos da reação de adição geralmente são estáveis⁴⁷. A adição com polióis forma uretanos e com aminas forma uréias. Os polióis que podem ser utilizados na fabricação de poliuretanos são poliéteres, poliésteres, polibutadienos e produtos naturais como óleo de mamona⁴⁸. O mecanismo geral de polimerização é apresentado na Figura 17. Reações secundárias também podem ocorrer entre isocianatos e uréias ou uretanos já formados. Além disso, isocianatos podem formar dímeros, trímeros ou homopolímeros. Os isocianatos também reagem com água para formar aminas. As aminas geradas vão, então, reagir com grupos isocianato para formar uréias^{48; 49}.

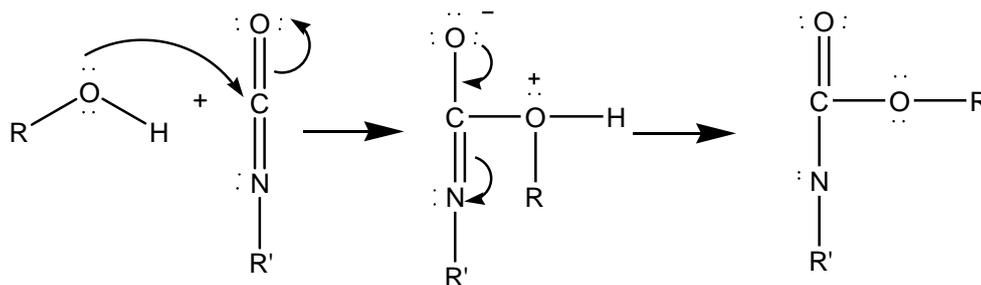


Figura 17: Mecanismo de polimerização de poliuretanos ⁵⁰

A família dos poliuretanos é bastante diversa, sendo comercializados na forma de espumas rígidas ou flexíveis, elastômeros, revestimentos de tecido, adesivos, selantes, etc. Esses materiais têm inúmeras aplicações devido à flexibilidade de escolha dos reagentes, o que permite obter polímeros com diferentes propriedades físicas e químicas. Além disso, as diferentes condições de síntese como temperatura, tempo, estequiometria também podem levar a formação de poliuretanos diferentes, assim como as estruturas dos isocianato e poliálcool adotados. A escolha da matéria prima inicial deve levar em consideração a composição final da cadeia do polímero desejado, o grau de ramificação ou ligações cruzadas e massa molar ⁴⁸. Essa liberdade de escolha e variedade de possibilidades confere aos poliuretanos grande importância no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho ⁵¹.

A utilização de um poliéster possibilita formar um polímero mais coeso, com propriedades mecânicas melhores e maior tendência à cristalização na temperatura ambiente. Comparado com poliéteres, os poliésteres ficam mais fortemente ligados aos grupos derivados do NCO, devido à presença de uma estrutura de ligação mais polar ⁴⁸.

O poliálcool escolhido para a preparação do poliuretano neste trabalho foi a poli(ϵ -caprolactona) diol, um poliéster sintético alifático, biodegradável e biocompatível. Através do processo de abertura de anel da ϵ -caprolactona é possível formar a poli(ϵ -caprolactona) diol. A solubilidade limitada da poli(ϵ -caprolactona) diol em solventes capazes de solubilizar outras estruturas de poliéster pode estar associada a sua facilidade de cristalização ⁵².

Os isocianatos mais utilizados na produção de poliuretanos são hexametileno diisocianato (HDI), isoforona diisocianato (IPDA); 4,4-diciclohexilmetano diisocianato (H₁₂MDI). A escolha do isocianato deve ser pautada na estrutura do reagente, o que também depende da finalidade do poliuretano a ser obtido, na reatividade, massa molar e grau de funcionalidade.

O caráter físico básico de um poliuretano, isto é, se ele possui propriedades elastoméricas na temperatura de trabalho (baixa Tg e por isso, na temperatura ambiente encontra-se acima da transição vítrea, e capaz de grandes deformações nessa faixa de temperatura), ou cristalino à temperatura ambiente, é determinado, entre outros fatores, pela estrutura de cadeia, tanto do diol como do diisocianato. Os diisocianatos podem ser aromáticos, aromáticos-alifáticos, alifáticos ou cicloalifáticos. De uma maneira geral, os isocianatos alifáticos dão origem a poliuretanos flexíveis e resistentes às intempéries enquanto os isocianatos aromáticos dão origem a poliuretanos mais viscosos. É comum o uso de excesso de diisocianato na preparação de poliuretanos para gerar um pré-polímero com grupos reativos terminais ⁴⁸.

No presente trabalho foi utilizado o hexametileno diisocianato (HDI), como precursor do poliuretano elastômero formado. Elastômeros de PU são copolímeros por blocos, com uma estrutura linear segmentada, composta do segmento rígido proveniente do isocianato, alternado com segmento flexível proveniente do polioliol, que confere o caráter elastomérico à matriz ⁵³.

Poliuretanos biodegradáveis com boas propriedades mecânicas são obtidos com poliésteres de alta massa molar. Todavia, a velocidade de degradação enzimática e hidrolítica diminui com o aumento da cadeia carbônica hidrofóbica. Poliuretanos baseados em poliéteres são resistentes à biodegradação, enquanto os baseados em poliésteres são mais susceptíveis ao ataque hidrolítico. Espera-se que poliuretanos derivados de poli(caprolactona) com diisocianatos alifáticos sejam mais rapidamente degradados comparado a utilização de diisocianatos aromáticos ⁴.

Darby e Kaplan (1968) investigaram a degradação de poliuretanos por fungos. Eles observaram que poliuretanos a base de poliésteres são mais susceptíveis a degradação quando comparados aos poliéteres. Eles também observaram que o número de ramificações na cadeia carbônica e proximidade das ligações uretânicas interferem no acesso das enzimas ao polímero, de modo que deve haver pelo menos três carbonos adjacentes a ramificações metila. Os testes foram realizados com 100 poliuretanos diferentes, obtidos a partir de 25 dióis e 4 diisocianatos, sendo padronizados para 6 tipos de microrganismos. Os poliuretanos preparados com diisocianatos alifáticos lineares foram mais resistentes aos fungos do que os preparados com diisocianatos aromáticos ⁵⁴.

Huang e colaboradores (1981) estudaram a degradação microbiana de poliuretanos preparados com poli(ϵ -caprolactona) de massa molar 530, 1250 e 3000 Dn, HDI e 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI). Como esperado, os poliuretanos mais flexíveis, formados com poli(ϵ -caprolactona) de maior massa molar e HDI, foram mais susceptíveis a degradação⁵⁵.

Em outro estudo, Kim & Kim (1998) analisaram os efeitos de hidrólise alcalina, hidrólise enzimática (lipase) e teste de biodegradabilidade em condições de compostagem. As taxas de degradação hidrolítica e enzimática diminuíram com o aumento das cadeias de carbono dos polióis, mas aumentaram quando diisocianatos alifáticos foram utilizados. Considera-se que a hidrofiliidade e baixa cristalinidade aceleram a degradação dos poliuretanos pela maior facilidade de permeação de moléculas de água pela matriz, e consequentemente a hidrólise das ligações éster. Os segmentos rígidos são hidrofóbicos e com cinética de degradação um pouco mais lenta⁴.

2.5. Compósitos

Compósitos são produzidos através da introdução de um material de reforço em uma matriz (polimérica, metálica ou cerâmica), com o objetivo de melhorar uma ou mais propriedades físico-químicas quando comparado aos componentes unitários iniciais.

Os chamados nanocompósitos são produzidos quando da incorporação das chamadas “nanocargas de reforço”, que possuem ao menos uma das dimensões na escala nanométrica (< 100 nm) e se encontram dispersas na matriz. Quando a matriz de um nanocompósito é um biopolímero ou polímero biodegradável e o material de reforço é obtido de fonte renovável e biodegradável, o material é relatado como um bionanocompósito^{56; 57}.

A maioria dos polímeros utilizados na preparação de compósitos são materiais sintéticos. Podemos citar como exemplos resinas epóxi; polipropileno; poli(vinil acetato); poli(vinil álcool); poli(vinil cloreto); policaprolactona; poli(oxietileno); polietileno; poliuretanos.

Observamos na literatura uma grande variedade de compósitos produzidos com NCC, muitos apresentam transparência e baixo coeficiente de expansão térmica. Algumas aplicações em potencial para esses materiais são liberação controlada de fármacos; filmes

com ação antimicrobiana; filmes transparentes resistentes; implantes biomédicos; utilização em componentes eletrônicos ou baterias; polímeros eletroativos, entre outras ⁷.

A produção de compósitos de NCC com boas propriedades depende da dispersão efetiva deste material na matriz polimérica. Como já mencionado, a alta polaridade dos NCC e o seu caráter hidrofílico provocam incompatibilidade com polímeros hidrofóbicos. Compósitos preparados com matrizes desse tipo apresentarão baixa adesão interfacial entre a fibra e a matriz. Entre as estratégias adotadas em escala laboratorial para auxiliar a dispersão dos NCC em matrizes poliméricas destacam-se a utilização de agentes dispersantes (surfactantes), a modificação química da superfície dos NCC e, ultimamente a polimerização na presença das nanopartículas.

O processo de funcionalização dos NCC, relatado na literatura como estratégia para maior compatibilização com matrizes poliméricas, consiste na troca de grupos hidroxila por espécies de caráter apolar ou anfifílico e deve ser conduzido com bom controle de suas variáveis para que a morfologia dos cristais não seja alterada. A utilização de NCC com superfícies quimicamente modificadas apresenta maior aplicabilidade do que o simples uso de surfactantes como agentes de dispersão, isso em função da alta área superficial específica dos nanocristais, que exige uma elevada quantidade de surfactante, acarretando prejuízos às propriedades mecânicas dos compósitos formados ¹⁶. Uma modificação comum é o enxerto de espécies com cadeias longas hidrofóbicas e cabeça polar, como poli(ϵ -caprolactona), poli(etileno glicol) (PEG), isocianatos. Araki e colaboradores (2000) enxertaram poli(etileno glicol) em NCC, preparados por hidrólise em ácido clorídrico. Na primeira etapa foi realizada oxidação com hipoclorito de sódio (NaClO) catalisada pelo oxidante regioseletivo 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO), efetuando a troca dos grupos hidroxila nos carbonos 6 das moléculas de glicose pelo grupo carboxila. Em seguida poli(etileno glicol) foi enxertado na presença de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida hidrocloreada. O procedimento foi confirmado pelo aumento do peso e diminuição dos grupos carboxila por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, termogravimetria, difração de raios X e microscopias ⁵⁸.

Habibi e colaboradores (2008) enxertaram poli(ϵ -caprolactona) em NCC pela técnica de polimerização por abertura de anel, catalisada por octoato de estanho. A morfologia e estrutura cristalina do material resultante foram avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, calorimetria exploratória diferencial,

microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Os nanocompósitos foram preparados por evaporação de solvente, com NCC modificados e não modificados e poli(ϵ -caprolactona) diol de alta massa molar como matrix. A utilização do mesmo material como enxerto e matriz promove a formação de uma fase contínua, com NCC bem dispersos e boa interação carga-matriz. É digno de nota, que tem sido relatado na literatura que as vantagens da estratégia de modificação química dos NCC são muitas vezes limitadas, pois a funcionalização pode suprimir completamente as interações entre as partículas, isolando-as^{19; 59; 60}. Para o caso dos NCC, as interações do tipo pontes de hidrogênio que se formam entre as nanopartículas são essenciais para o efeito de reforço mecânico normalmente desejado. Por isso, na preparação de nanocompósitos com NCC o desafio é evitar a grande aglomeração das nanopartículas sem impedir suas interações inter-partículas, para a formação de uma adequada rede de percolação⁶⁰.

Pei e colaboradores (2011) sintetizaram PU a base de poli(tetrametileno glicol), na presença de NCC. Eles obtiveram um material com propriedades mecânicas altamente melhoradas, mesmo com a adição de uma pequena porção de NCC (1 % em massa). Isso é possível devido à formação de ligações covalentes entre os NCC e o segmento rígido do PU, comprovado por espectroscopia na região do infravermelho. A resistência térmica do material também foi melhorada pelo reforço do segmento flexível do PU e aumento da densidade de ligações cruzadas pela interação das fibras com a matriz. Morandi e colaboradores (2009) funcionalizaram NCC com poliestireno por meio de polimerização *in situ* e utilizaram os materiais como adsorvente de 1,2,4-triclorobenzeno. Devido à maior hidrofobicidade das nanoestruturas, a capacidade de adsorção foi aproximadamente 75 % maior em comparação com o material não funcionalizado⁶¹. Cao e colaboradores (2009) enxertaram poliuretanos na superfície de NCC. As moléculas do pré-polímero com terminação de isocianato reagiram efetivamente com as hidroxilas na superfície dos NCC, onde houve crescimento de cadeias poliméricas⁶².

Ljungberg e colaboradores (2006) prepararam filmes de polipropileno e compararam suas propriedades com os seguintes materiais: filmes reforçados com NCC sem modificação; filmes reforçados com NCC modificados com surfactante éster fosfórico de polioxietileno 9-nonilfenil éter, filmes reforçados com NCC enxertados com propileno maleato. Os nanocompósitos obtidos com os NCC modificados pelo surfactante apresentaram melhores propriedades mecânicas, sendo observado um aumento considerável na deformação máxima e

tensão na ruptura, que aumentou de 19 Mpa para 27 Mpa, quando comparado com a matriz pura ⁶³. Peterson e colaboradores (2007) trataram NCC com terc-butanol e surfactante antes de serem liofilizados e compararam os efeitos da introdução destes materiais em matriz de poli(ácido láctico) (PLA). Os NCC modificados com surfactante apresentaram birrefringência quando redispersos em clorofórmio. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que os NCC modificados com surfactante foram bem dispersos na matriz polimérica, enquanto os modificados com terc-butanol apresentaram aglomerados. A desvantagem aparente da utilização do surfactante foi a diminuição da cristalinidade do compósito, visto que a quantidade de surfactante é muito grande (20 % em massa) ³⁴.

Há uma grande variedade de vias de processamento disponíveis para a produção de compósitos contendo material celulósico. As rotas mais convencionais de processamento em escala industrial são moldagem por injeção, extrusão e pressão ²¹. Embora a moldagem em solução (*casting*) refere-se a um processo em pequena escala, muitas das propriedades que primeiramente são estudadas em escala laboratorial podem ser reproduzidas na escala industrial, notadamente, as reações químicas de polimerização e as forças de interação básicas entre as nanopartículas e a matriz polimérica.

É possível obter nanobiocompósitos reforçados com NCC utilizando matrizes poliméricas biodegradáveis, como polilactatos, polihidroxibutirato (PHB), poliésteres tal como poli(ϵ -caprolactona), quitosana, amido, poli(ácido láctico). Os polilactatos polilactídeos são derivados de amido através do processo de fermentação do material bruto por enzimas, como amilase ou glucoamilase, para a glucose, com posterior fermentação desta para ácido láctico pelos lactobacilos. Entre os lactatos, o PLA é possivelmente o polímero que possui o maior potencial comercial. O PHB é um poliéster sintetizado por microrganismos como a bactéria *Alcaligenes eutrophus*, que ocorre naturalmente no solo. Assim como os animais armazenam gordura, essas bactérias armazenam o PHB. Também pode ser sintetizado quimicamente pela polimerização através da abertura de anel da β -butirolactona na presença de catalisadores de alumínio ou zinco. É um polímero 100 % biodegradável que pode ser processado como termoplástico e é resistente a água ⁴⁸.

É importante ressaltar que em algumas matrizes poliméricas polares, tais como em poliuretanos, pode-se esperar uma dispersão relativamente aceitável dos nanocristais de celulose. Nestes casos, pequenas quantidades das nanopartículas são capazes de produzir algum

efeito nas propriedades mecânicas e térmicas do polímero,^b sem a necessidade da incorporação de nenhum compatibilizante/dispersante no compósito.

Nessa dissertação de mestrado, nanocristais de celulose (obtidos a partir de polpa de eucalipto) foram preparados e caracterizados. Para a produção do bionanocompósito foi sintetizado um poliuretano à base de poli(ϵ -caprolactona) diol e caracterizado. A obtenção dos bionanocompósitos foi realizada por duas estratégias: incorporação dos NCC na matriz após a sua polimerização, seguido de evaporação do solvente, e a obtenção do PU na presença dos NCC, na tentativa de obter NCC ligados covalentemente ao polímero. Assim em ambas as situações foi avaliado o efeito da incorporação dos NCC nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos bionanocompósitos, com diferentes concentrações de NCC.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar filmes de poliuretanos elastoméricos à partir de poli(ϵ -caprolactona) diol e compósitos do poliuretano preparado com nanocristais de celulose.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar um poliuretano a partir de poli(ϵ -caprolactona) diol;
- Caracterizar o poliuretano obtido quanto a propriedades térmicas (DSC e TG), estruturais (IV-FT) e mecânicas;
- Preparar nanocristais de celulose (NCC) a partir de hidrólise em ácido sulfúrico;
- Caracterizar os NCC quanto às propriedades estruturais (IV-FT), óticas (birrefringência), térmicas (TG), morfológicas (MET) e grau de cristalinidade (DRX).
- Preparar compósitos PU-NCC a partir de procedimento de evaporação de solvente (*casting*);
- Preparar compósito PU-NCC com os NCC no meio reacional (*in situ*);
- Caracterizar os compósitos obtidos quanto às propriedades estruturais (IV-FT), térmicas (DSC e TG), grau de cristalinidade (DRX), grau de dispersão das nanocargas (MEV) e ensaio mecânico.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

Clorofórmio fornecido pela Synth; Hexametileno diisocianato fornecido pela Aldrich; Dibutil dilaurato de estanho fornecido pela Aldrich; Poli(ϵ -caprolactona) diol fornecido pela Aldrich, com $M_n = 2000$ g/mol segundo fabricante; 1,4-Butanodiol fornecido pela Aldrich; 1,2-Dicloroetano fornecido pela Synth; Cloreto de cálcio anidro fornecido pela Vetec; Ácido sulfúrico fornecido pela Synth; Ácido acético fornecido pela Synth; Hidróxido de sódio fornecido pela Aldrich; Clorito de sódio fornecido pela Aldrich; água purificada (destilada).

4.2 Preparação de nanocristais de celulose (NCC)

Preparação da polpa:

Inicialmente, a polpa foi lavada com uma solução de NaOH 2%, em ebulição por 4 horas, com agitação mecânica e proporção de fibra na solução de 4% em peso. Em seguida a amostra foi lavada com água corrente até um valor de pH próximo ao da água.

Subsequentemente, 50g da amostra foram dispersas em 500 mL de uma solução tampão acetato, preparada a partir de ácido acético e hidróxido de sódio (CH_3COOH 7,5% (v/v) + NaOH 2,7% (m/v)). Adicionou-se então 500 mL de uma solução de clorito de sódio (NaClO_2) 1,7% (m/v) e a mistura foi aquecida a 80°C por 6 horas. Esse procedimento foi repetido mais uma vez. Por fim, a amostra foi lavada com água corrente e depois de seca em temperatura ambiente, é utilizada para preparar NCC.

Hidrólise da celulose:

Os NCC foram preparados por hidrólise ácida, utilizando-se do ácido sulfúrico e celulose previamente preparada. A fibra utilizada foi moída em liquidificador para obtenção de um material mais fino. Misturaram-se 10,0g da fibra a 80,0 mL de ácido sulfúrico 64% para que a hidrólise fosse efetivada, em condições de temperatura controlada (50°C) e forte

agitação mecânica, por aproximadamente 45 minutos. A dispersão foi então diluída e as suspensões lavadas por três ciclos de centrifugação. A última lavagem foi feita por meio de diálise com água até que a dispersão atingisse um pH próximo a 6. As dispersões foram então sonicadas usando ultrassom de ponta Omni-Ruptor 400 por 1 minuto e filtradas através de um papel de filtro Whatman no 41 (20 mm tamanho de poro). A concentração final das dispersões foi de 1% em massa.

Secagem da dispersão aquosa

As dispersões de NCC preparadas foram inseridas em um liofilizador para secagem. As amostras foram acondicionadas em vasilhas plásticas e congeladas em nitrogênio líquido. Em seguida elas foram submetidas à baixa pressão durante 48h, ocorrendo a secagem por sublimação.

4.3 Preparação do PU

Inicialmente o solvente e alguns reagentes foram submetidos a processos de purificação. O solvente 1,2-Dicloroetano (DCE) foi submetido à agitação magnética com cloreto de cálcio anidro por 24h e destilado fracionadamente. O 1,4-Butanodiol (BDO) e Poli(ϵ -caprolactona) diol (PCL-diol) foram secos juntos em estufa a vácuo por no mínimo 8 horas antes da utilização. Os demais reagentes foram usados sem tratamento prévio. A síntese ocorreu em um balão bitubulado de 100mL, onde foram adicionados 0,13mL de BDO, 3g de PCL-diol, 10mL de DCE e 0,48mL de HDI e duas gotas do catalisador Dibutil Dilaurato de Estanho (DDE). A reação foi conduzida a 75⁰C por aproximadamente 15h, mantida em refluxo, atmosfera inerte de nitrogênio e agitação magnética. Após esse período, o polímero resultante foi solubilizado em clorofórmio durante 48h. A solução foi transferida para placas de petri de TEFLON® , de 8cm de diâmetro, para secar em temperatura ambiente.

4.4 Preparação dos bionanocompósitos

Primeiramente foi preparada uma dispersão de NCC em DCE 0.3 % (m/v). A dispersão foi preparada deixando os NCC liofilizados em agitação mecânica com o solvente por aproximadamente 12 h, seguido por tratamento com ultrassom durante 1 minuto. Esta dispersão foi utilizada na preparação de bionanocompósitos pelos dois métodos desenvolvidos nesta dissertação: evaporação de solvente e covalentemente ligado.

Para obter bionanocompósitos por evaporação de solvente, volumes adequados da suspensão foram misturados ao PU previamente solubilizado em DCE, com agitação constante, durante 24 h. Bionanocompósitos foram preparados com concentração de NCC variando de 0 a 5 % (m/m) . As misturas foram transferidas para placas de petri de TEFLON® para secar em temperatura ambiente por 24h, seguido de secagem em estufa a 40 °C por 24 h. O procedimento adotado para preparação de bionanocompósitos covalentemente ligados é semelhante ao anteriormente realizado para obtenção do PU. A dispersão previamente produzida foi adicionada em quantidade suficiente para obter bionanocompósito com 1 % em peso de NCC. A Tabela 3 apresenta a organização das amostras preparadas quanto à composição e nomenclatura a ser adotada no texto.

Tabela 3: Organização das amostras quanto à composição e nomenclatura

| Amostra | Preparação | Código | Composição |
|----------------|--------------------------|-----------|------------------------|
| Poliuretano | - | PU | 100 % PU |
| Bionanompósito | Evaporação solvente | PU-NCC0.5 | 99.5 % PU 0.5 % NCC |
| Bionanompósito | Evaporação solvente | PU-NCC1 | 99 % PU 1 %NCC |
| Bionanompósito | Evaporação solvente | PU-NCC3 | 97 % PU 3 % NCC |
| Bionanompósito | Evaporação solvente | PU-NCC5 | 95 % PU 5 % NCC |
| Bionanompósito | Covalentemente ligado | PU-c-NCC1 | 99% PU 1% NCC |

4.5 Caracterização dos materiais

4.5.1 Birrefringência de fluxo

Uma suspensão com concentração em torno de 1 % (m/v) de NCC foi preparada, homogeneizada e fotografada entre dois polarizadores cruzados com o objetivo de visualizar as imagens iridescentes das suspensões de NCC devido à birrefringência de fluxo.

4.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG, em um Microscópio Eletrônico de Transmissão de 120 kV Tecnai G2–12 Spirit (FEI). Para obtenção das imagens dos NCC, suspensões aquosas diluídas, de concentração 0,01 % (m/v) foram utilizadas. As amostras foram preparadas através da deposição das nanopartículas em grades de transmissão de cobre. O contraste foi obtido com uma solução de acetato de uranila 2 % (m/v).

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG, usando um Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta 3D FEG (FEI), com canhão de emissão por efeito de campo e tensão 2 KV. As amostras não condutoras PU, PU-NCC1 e PU-c-NCC1 foram preparadas com um revestimento de ouro de 2 nm usando um pulverizador catódico BAL-TEC MC5 010.

4.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV-FT)

Os espectros no infravermelho foram coletados a partir de um espectrofotômetro por transformada de Fourier Nicolet 380 FT-IR. O equipamento encontra-se no laboratório 173 do NIEAMBAV (Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais Avançados), no prédio do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram efetuadas utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR). Cada espectro resultou de 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , na região de 4000 a 650 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de filme preparados sobre cristal de seleneto de zinco (ZnSe) através da evaporação do solvente utilizado.

4.5.5 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em equipamento modelo TGA-50 Shimadzu. Foi utilizado fluxo de nitrogênio a $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e programa de aquecimento de 25 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.5.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Amostras de aproximadamente 5 mg foram analisadas em equipamento modelo DSC-60 Shimadzu. A análise foi realizada no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química. Para apagar a memória térmica do polímero, foi feito um aquecimento inicial com fluxo de hélio a $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, de 25 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo a razão de aquecimento $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida a amostra foi resfriada até $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ e submetida a uma nova varredura com a mesma razão de aquecimento até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. O material foi analisado em cápsula de alumínio.

4.5.7 Ensaio de tração

Os testes de tensão foram realizados no CEFET Campus I, em Belo Horizonte, no Laboratório de Ensaio Destrutivos, Departamento de Engenharia de Materiais. Foi utilizada a máquina Shimadzu Autograph AG-X com célula de carga de 10 kN. As medidas foram realizadas com uma velocidade de 30 mm/min. Para todas as amostras foram realizados no mínimo três ensaios e o valor de módulo de elasticidade e resistência máxima à tração são uma média de no mínimo três medidas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos nanocristais de celulose (NCC)

Durante o processo da hidrólise, preferencialmente as regiões amorfas das fibras de celulose sofrem ataque ácido, em comparação com as regiões cristalinas. O produto é um material com alto grau de cristalinidade. Esta remoção das regiões amorfas das fibras de celulose melhoram as características do material, como as propriedades mecânicas, e permite o surgimento de uma característica inédita com relação à fibra de celulose, o comportamento líquido-cristalino. A seguir, são apresentadas as propriedades e características físico-químicas, cristalinidade, morfologia e razão de aspecto dos NCC.

5.1.1 Caracterização estrutural dos NCC

Os espectros na região do infravermelho dos NCC e fibras de celulose são apresentados na Figura 18. As mesmas bandas características de celulose são observadas nos espectros obtidos com os NCC. Segundo Oh e colaboradores (2004), o espectro de absorção da celulose apresenta bandas características. Podem ser citadas as bandas em 3518 cm^{-1} , associada a soma das vibrações referentes a ligação de hidrogênio intramolecular (2-OH...O-6) e hidrogênio ligado do grupo OH; 3349 cm^{-1} associada a ligação de hidrogênio intramolecular (3-OH...O-5); 3195 cm^{-1} associada a ligação de hidrogênio intermolecular (6-O...OH-3)⁶⁴.

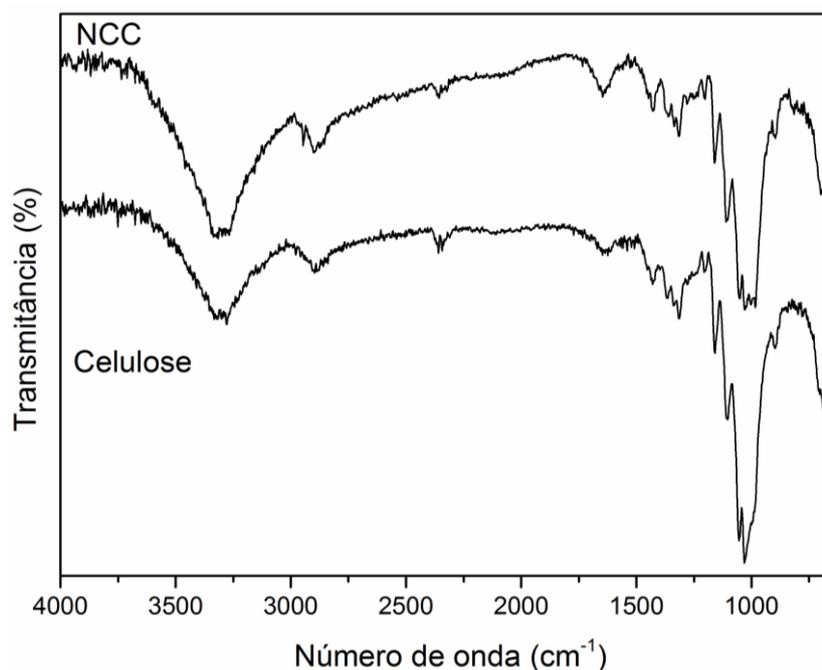


Figura 18: Espectros de infravermelho dos NCC e celulose.

Na Tabela 4 são mostradas as principais energias de absorção da celulose I e NCC associada às devidas ligações químicas. Os espectros são característicos de celulose I, com estiramentos dos grupos O-H, C-H e deformação de grupos metila (CH₂) localizados em torno de 3330, 2894 e 1434 cm⁻¹ respectivamente. As absorções localizadas em torno de 1200 e 1000 cm⁻¹ são atribuídas à estrutura sacarídea. Algumas bandas localizadas nesta região, especificamente entre 1100 a 980 cm⁻¹, apresentam diferença nas intensidades de absorção, como observado nos espectros obtidos para as fibras de celulose e NCC. As absorções dos grupos éster-sulfatos introduzidos na superfície dos NCC durante a hidrólise com ácido sulfúrico, em geral são muito pequenas e nenhuma banda característica é observada no espectro.

Tabela 4: Principais frequências vibracionais dos NCC ⁶⁴

| Frequência absorção / cm ⁻¹ | | Associada a |
|--|------|--|
| Celulose I | NCC | |
| 3317 | 3303 | ν OH |
| 2898 | 2888 | ν CH |
| 1423 | 1429 | δ CH ₂ simétrica em C6 |
| 1373 | 1370 | δ C-H |
| 1319 | 1317 | δ CH ₂ em C6 |
| 1282 | 1282 | δ C-H |
| 1236 | - | δ COH no plano no C6 |
| 1202 | 1205 | δ COH no plano no C6 |
| 1163 | 1161 | ν COC na ligação β (1-4) |
| 1032 | 1033 | ν COC no C6 |
| 987 | - | ν COC no C6 |
| 898 | 901 | ν COC na ligação β (1-4), ν COC, ν CCO e ν CCH em C5 e C6 |

ν : estiramento. δ : deformação

5.1.2 Birrefringência de fluxo

Na Figura 19 é apresentada a imagem obtida de uma suspensão de NCC 1.4 % (m/v), fotografada entre dois polarizadores cruzados. A observação de imagens birrefringentes de uma suspensão de NCC comprova o sucesso da preparação das nanoestruturas com comportamento anisotrópico, devido à forma de bastão das mesmas e indica que os bastões encontram-se dispersos no meio aquoso. As cargas superficiais negativas, devido à incorporação dos grupos sulfato na superfície dos nanocristais garantem a formação de uma suspensão estável.



Figura 19: Birrefringência de uma suspensão de NCC 1,4 % (m/v)

5.1.3 Propriedades morfológicas dos NCC

Devido ao tamanho dos cristalitos da celulose, a comprovação das informações estruturais dos NCC é realizada através da obtenção de imagens micrográficas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão, MET. É natural observarmos alguns NCC agregados devido à forte interação intermolecular entre os grupos hidroxila presentes em sua superfície.

Através de várias imagens de MET (aproximadamente 50), valores médios do comprimento (L) e diâmetro (D) do NCC isolados foram determinados como sendo 145 ± 25 nm e 6 ± 1.5 nm, respectivamente, resultando em uma relação (L/D) em torno de 24 (razão de aspecto). As dimensões dos NCC variam dependendo da fonte precursora utilizada e das condições de preparação (temperatura, tempo de hidrólise, ácido) adotadas. Todavia, pode-se concluir de um modo geral, que a razão de aspecto obtida para os NCC preparados com polpa de eucalipto é semelhante à observada para outras fibras vegetais como algodão e curauá, e menor quando comparado com NCC preparados com tunicados, como mostrado anteriormente na Figura 13.

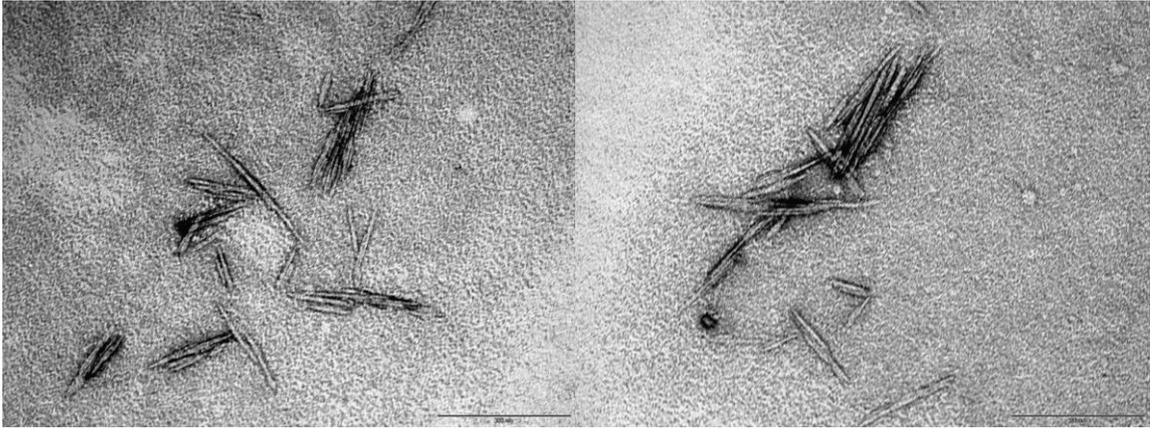


Figura 20: Imagens de MET de NCC. Escala de 200 nm

5.1.4 Grau de cristalinidade

Os padrões de difração de raios X observados na Figura 21 são característicos de celulose I, exibindo picos bem definidos em aproximadamente 15° [1-10], 17° [110], 22,5° [002] e 34,5° [040] 2 θ . Estes dois últimos podem aparecer sobrepostos quando a celulose é analisada. O índice de cristalinidade foi determinado pelo método da medida da intensidade do pico¹⁸. A intensidade do pico do plano [I₀₀₂] é medida, retirando a contribuição da parte amorfa (I_{AM}), na região de 2 θ em 18° (Equação 1).

$$IC = \frac{(I_{002} - I_{AM})}{I_{002}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

O índice de cristalinidade encontrado para os NCC foi igual a 70 %. Valores similares de cristalinidade já foram observados na literatura^{20; 65}.

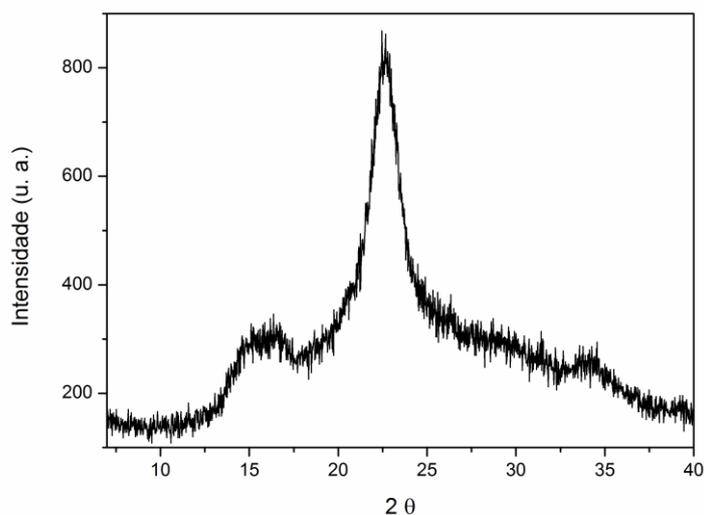


Figura 21: Difratograma de raios X obtidos para NCC

5.1.5 Propriedades térmicas

A Figura 22 mostra as curvas TG e DTG obtidas para as fibras de celulose e para NCC. Shafizadeh (1973) propõe que a degradação térmica da celulose aconteça regida por um mecanismo de formação de radicais livres ⁶⁶. Os NCC apresentam uma estabilidade térmica menor em comparação às fibras de celulose precursora. Essa diminuição da estabilidade térmica nos NCC está diretamente relacionada com a presença de grupos sulfatos introduzidos na superfície das nanopartículas durante a hidrólise, que são responsáveis por facilitar reações de desidratação ⁶⁷. Para os NCC, a temperatura de início da degradação é de 230 °C, enquanto que para as fibras de celulose a temperatura é 290 °C. A perda de massa observada entre a temperatura ambiente e 100 °C pode ser atribuída a perda de água de hidratação. As temperaturas em que observa-se o máximo de degradação para os NCC e fibras de celulose são aproximadamente 270 e 365 °C, respectivamente. Na Figura 22 pode ser verificada ainda a presença de mais um evento térmico, tanto para as fibras de celulose (aproximadamente 505 °C) quanto para os NCC (aproximadamente 452 °C). Para os NCC, esses eventos térmicos em regiões distintas têm sido atribuídos a diferentes graus de sulfonação das nanoestruturas ⁶⁸. Já para a fibra de celulose, as diferentes temperaturas de degradação podem estar relacionadas

com diferentes graus de cristalinidade. Na Tabela 5 são apresentados dados termogravimétricos obtidos por DTG para as duas amostras.

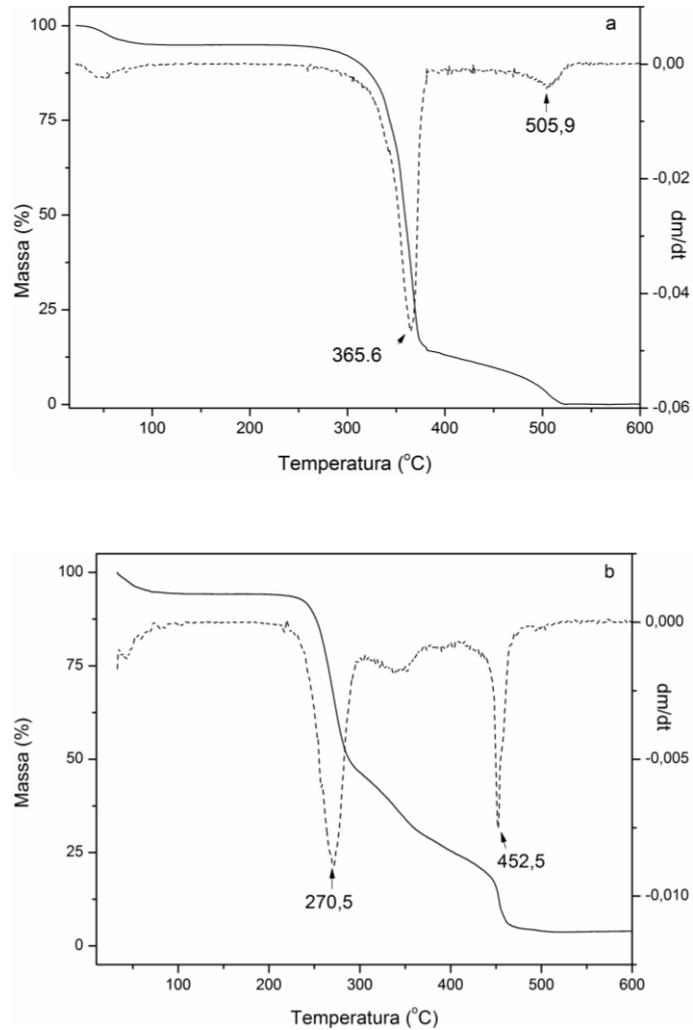


Figura 22: Comparação entre os termogramas das amostras celulose (a) e NCC (b)

Tabela 5: Dados termogravimétricos dos NCC e celulose

| Amostra | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{endset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{máx}} / ^\circ\text{C}$ |
|----------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| NCC | 230 | 537 | 270,5 e 452,5 |
| Celulose | 290 | 544 | 365,6 e 505,9 |

T_{onset} : temperatura inicial da degradação. T_{endset} : temperatura final da degradação. $T_{\text{máx}}$: Temperatura de velocidade máxima de perda de massa.

5.2 Caracterização do PU

Inicialmente a síntese foi testada, variando-se condições de temperatura, tempo e fluxo de nitrogênio gasoso para determinação das condições experimentais mais adequadas à obtenção do poliuretano. A preparação foi realizada em massa, em única etapa, com presença do catalisador DDE e PCL-diol como polioli. A razão molar de PCL/BDO foi de 1:1. A quantidade de HDI adicionada foi equivalente à quantidade dos grupos hidroxila em solução. Formou-se um polímero segmentado, constituído por um bloco flexível devido a PCL-diol, e um bloco rígido devido à ligação uretânica entre o HDI e o extensor de cadeia, BDO. Estes diferentes segmentos tendem a uma separação de fases, devido à incompatibilidade entre o segmento rígido e o segmento flexível, formando microdomínios. As propriedades físicas e mecânicas dos polímeros geralmente tornam-se mais expressivas se esta separação de fases é mais pronunciada⁴⁸. A Figura 23 mostra as estruturas dos precursores da reação de obtenção do pré-polímero (PreP). A etapa de extensão das cadeias do PreP e formação do PU é apresentada na Figura 24. Através do procedimento adotado foi possível formar filmes poliméricos visualmente transparentes e flexíveis.

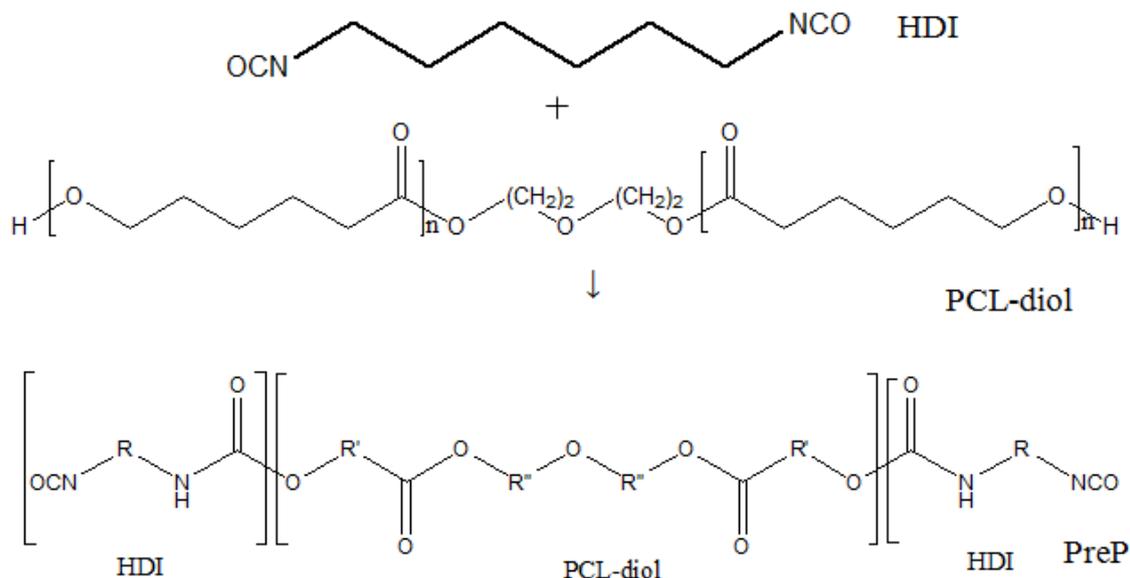


Figura 23: Representação da estrutura segmentada do pré-polímero (PreP). R representa (CH₂)₆, R' representa (CH₂)₅ e R'' representa (CH₂)₂

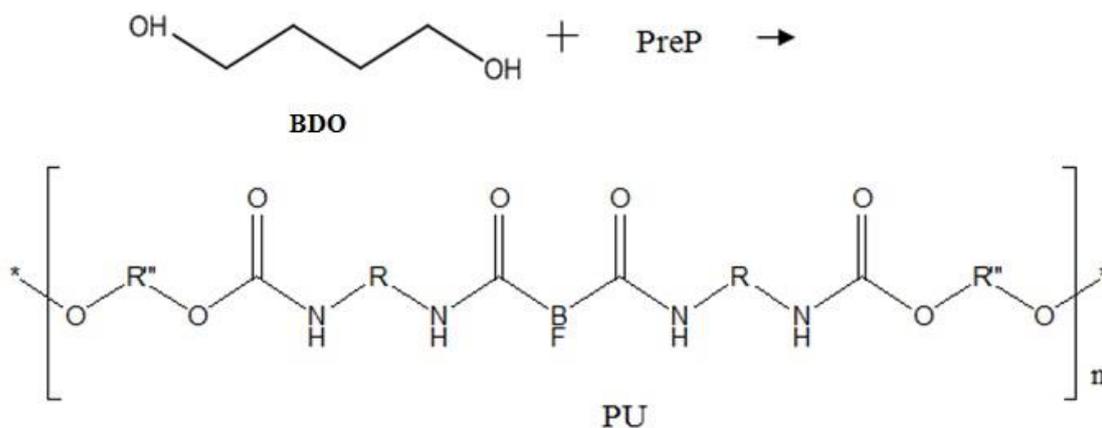


Figura 24: Representação da etapa de extensão das cadeias do PreP para obtenção do PU. R representa $(\text{CH}_2)_6$, BF representa a estrutura da PCL-diol, o segmento flexível, R'' representa $(\text{CH}_2)_4$

5.2.1 Caracterização estrutural do PU

Inicialmente são apresentados os dados relativos à caracterização estrutural dos reagentes de partida PCL-diol, HDI e BDO. A Tabela 6 apresenta as principais bandas de absorção características desses reagentes.

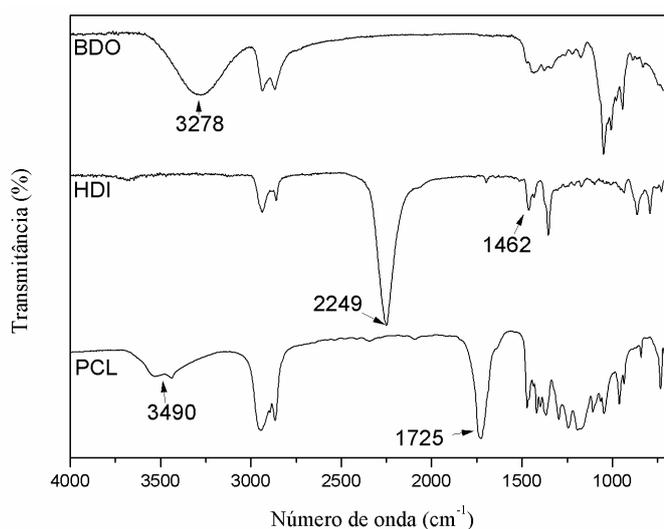


Figura 25: Espectros no infravermelho dos reagentes BDO, HDI e PCL-diol

Tabela 6: Principais frequências vibracionais dos reagentes PCL-diol, BDO e HDI

| Amostra | Frequência | Associada a |
|----------|---|-------------------------------------|
| BDO | 3278 cm ⁻¹ | νOH |
| | 2935 e 2867 cm ⁻¹ | νCH |
| | 1434 cm ⁻¹ | δOH angular no plano |
| | 1048 cm ⁻¹ | νCO em álcool |
| HDI | 2936 cm ⁻¹ | νCH |
| | 2249 cm ⁻¹ | ν NCO livre |
| | 1462 cm ⁻¹ | δCN angular simétrica |
| | 861 e 791 cm ⁻¹ | δCH angular simétrica fora do plano |
| PCL-diol | 3490 cm ⁻¹ | νOH |
| | 2943 cm ⁻¹ ; 2863 cm ⁻¹ | νCH |
| | 1725 cm ⁻¹ | νC=O |
| | 1237 cm ⁻¹ | νC-O-C |

Os dados relativos à caracterização estrutural do PU formado são apresentados na Figura 26 e Tabela 7. É possível afirmar que ocorreu a polimerização pelas diferenças observadas nos espectros obtidos na região do infravermelho dos reagentes de partida e PU, além de comparar os dados obtidos nesta dissertação com trabalhos consultados na literatura 19; 47; 48; 49; 69; 70.

Geralmente considera-se que os poliuretanos são capazes de formar ligações de hidrogênio, nas quais o grupo N-H da ligação uretano apresenta o hidrogênio eletrodeficiente. Os grupos doadores de densidade eletrônica podem incluir a carbonila e o átomo de oxigênio adjacente da própria ligação uretano; a carbonila da ligação éster, quando o segmento flexível for um poliéster; o átomo de oxigênio da ligação éter, quando o segmento flexível for um poliéter. A presença das ligações de hidrogênio se manifesta pelo deslocamento das bandas características de absorção do estiramento dos grupos N-H e C=O para frequências mais

baixas que aquelas observadas quando esses grupos não estão associados através de ligações de hidrogênio^{47; 48; 49}.

A banda correspondente ao estiramento de grupos N-H livre é próximo a 3500 cm^{-1} . Observa-se portanto a presença de ligações de hidrogênio nos grupos N-H do poliuretano formado neste trabalho. Estas ligações de hidrogênio podem ser formadas pelos grupos N-H das ligações uretano e as ligações éster do segmento flexível (mistura de fases) ou formadas pelos grupos N-H das ligações uretano e grupos carbonila dos próprios segmentos uretano (segregação de fases). A banda de estiramento do grupo N-H do PU produzido apresenta baixa frequência (3317 cm^{-1}), evidenciando ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos^{48; 49}.

Segundo Wen e colaboradores (1999), o estiramento N-H localizado aproximadamente na região de 3550 cm^{-1} é atribuído a grupos N-H livres. O mesmo localizado em torno de 3430 cm^{-1} é atribuído a estiramento N-H afetado por ligações de hidrogênio entre segmento rígido e flexível. Finalmente, quando em mais baixa frequência (cerca de 3300 cm^{-1}) é atribuído ao estiramento do grupo N-H afetado por ligações de hidrogênio entre segmentos rígidos. As ligações de hidrogênio entre segmentos rígidos agem como ligações cruzadas, que dificultam a movimentação da cadeia do polímero e acentuam a separação de fases entre segmento rígido e segmento flexível⁷¹.

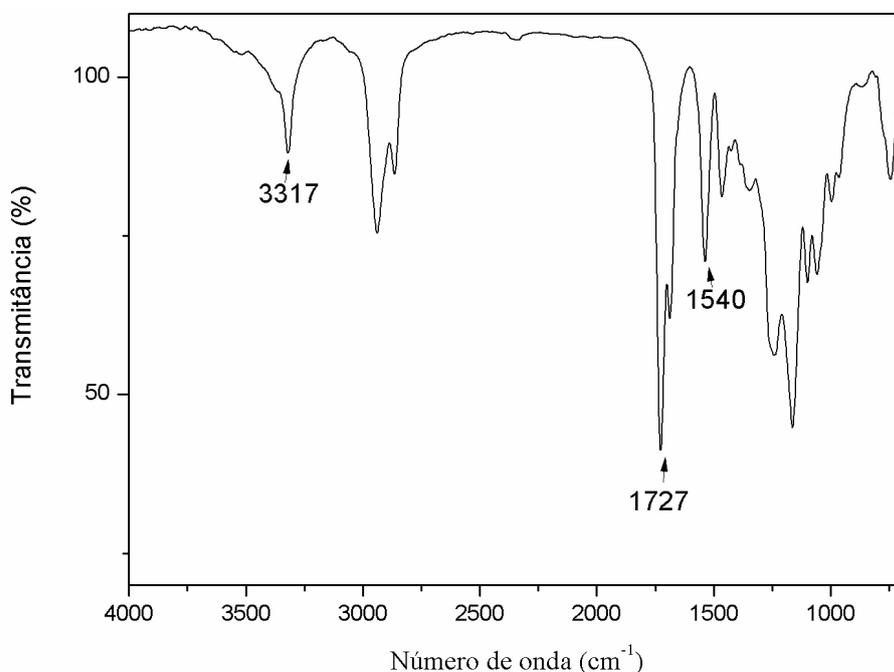


Figura 26: Espectro no infravermelho do PU

Observa-se o desaparecimento da banda 3490 cm^{-1} relativa ao estiramento OH da PCL-diol e o surgimento das bandas em 3317 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} que são características de estiramento e deformação N-H no PU, respectivamente. A banda 1727 cm^{-1} representa o estiramento da carbonila. A banda em 1245 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-O-C, enquanto que para essa mesma ligação encontram-se as bandas em 1097 cm^{-1} e 1162 cm^{-1} característica para as deformações simétrica e assimétrica. As bandas relativas ao estiramento C-H estão presente em 2941 cm^{-1} e 2865 cm^{-1} . Além disso, a ausência de banda de transmitância em 2249 cm^{-1} pode ser um indicativo de ausência de NCO livre no PU.

Tabela 7: Principais frequências vibracionais do PU

| Amostra | Frequência | Associada a |
|---------|---|--|
| PU | 3317 cm^{-1} | ν N-H ligado |
| | 2941 cm^{-1} ; 2865 cm^{-1} | ν C-H |
| | 1727 cm^{-1} ; 1687 cm^{-1} | ν C=O |
| | 1540 cm^{-1} | δ N-H angular; ν C-C; ν C-N |
| | 1245 cm^{-1} | ν C-O-C |
| | Bandas fracas 1200 a 800 cm^{-1} | δ C-C axial |

5.2.2 Propriedades térmicas

A termogravimetria é comumente utilizada para estudar a faixa de estabilidade térmica dos compostos e os mecanismos de degradação, que são informações importantes para a compreensão das propriedades dos materiais ⁴⁷. Dois mecanismos de degradação térmica são propostos para a PCL-diol, através da cisão aleatória de cadeias, produzindo ácido 5-hexanóico ou cisão a partir das pontas de cadeia, produzindo o monômero cíclico da caprolactona. Aparentemente, os dois ocorrem durante a degradação térmica, sendo que o segundo é mais favorecido a temperaturas mais altas ⁷². Estipular um mecanismo de degradação térmica para poliuretanos é complexo devido a possibilidade de formar uma grande variedade de produtos. De um modo geral, poliuretanos não possuem estabilidade

térmica muito alta. A decomposição térmica do grupo uretano inicia-se em torno de 150 a 250 °C e apresenta um perfil bimodal com o primeiro modo relacionado com os segmentos rígidos, que possuem a mais baixa energia de ligação ⁷³. A degradação inicial de poliuretanos formados a partir de um poliol alifático, como a PCL-diol, pode ocorrer a partir de transferência intramolecular de hidrogênio, formando olefinas, dióxido de carbono ou aminas secundárias ⁷⁴.

Os dados de perda de massa máxima, que são obtidos através dos máximos dos picos resultantes da primeira derivada da curva de TG, a DTG, mostram que o PU é mais termolábil, visto que sua decomposição térmica inicia-se em uma temperatura inferior (Figuras 27 e 28). Dois estágios de perda de massa são observados para as amostras. O comportamento térmico do PU é influenciado pelo PCL-diol, por este ser o principal constituinte da matriz. O primeiro estágio de perda de massa do PU ocorre em 223 °C e está associado com os segmentos rígidos. A maior taxa de perda de massa ocorre em 319 °C e está associada a degradação dos segmentos flexíveis. A Tabela 8 apresenta alguns dados relativos obtidos através das curvas TG e DTG.

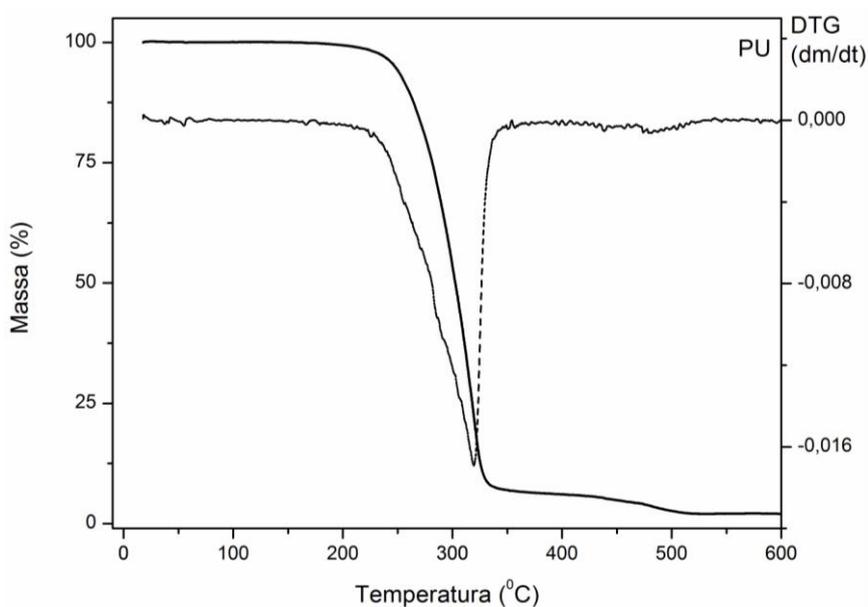


Figura 27: Curvas termogravimétrica e DTG do PU puro

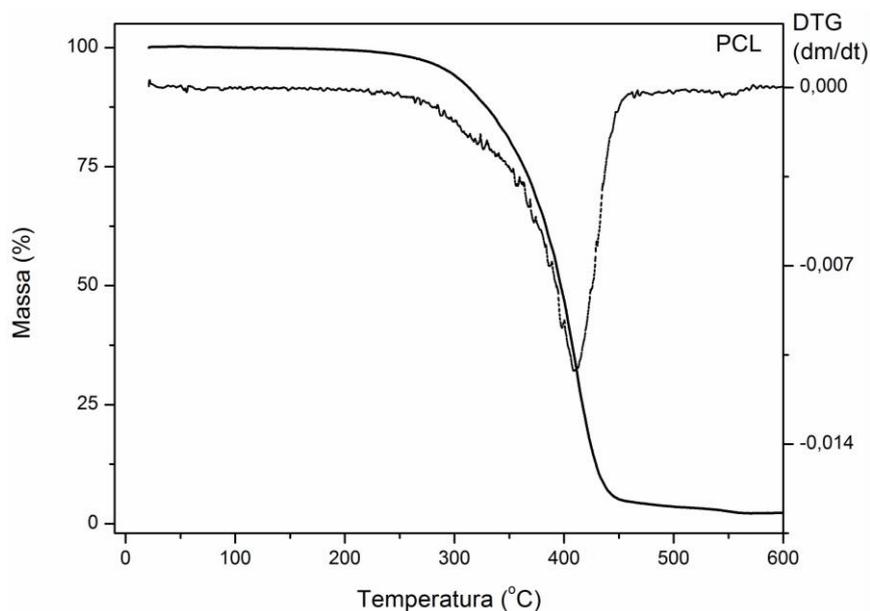


Figura 28: Curvas termogravimétrica e DTG da PCL-diol

Tabela 8: Dados termogravimétricos do PU puro e PCL-diol

| Amostra | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{endset}} / ^\circ\text{C}$ | Temperatura perda máxima / $^\circ\text{C}$ |
|----------|-------------------------------------|--------------------------------------|---|
| PU | 222,7 | 511,4 | 319,0 |
| PCL-diol | 256,1 | 562,1 | 410,7 |

As variações do fluxo de calor associado às transições em função da temperatura e tempo no PU e PCL-diol foram verificadas através da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Propriedades específicas dos materiais podem ser investigadas através desta análise, como temperaturas de fusão; cristalização e transição vítrea. A Tabela 9 apresenta uma comparação entre os dados que foram coletados para as amostras PU puro e PCL-diol e a Figura 29 apresenta uma comparação entre as curvas de DSC das mesmas.

O segmento flexível de poliuretanos normalmente possui temperatura de transição vítrea muito baixa, o que confere propriedades elastoméricas à matriz na temperatura de trabalho. O segmento rígido normalmente apresenta um grau mais acentuado de cristalinidade, devido à formação de ligações cruzadas e fortes interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo ou ligação de hidrogênio nesta porção da matriz, o que confere resistência mecânica ao material ⁴⁸.

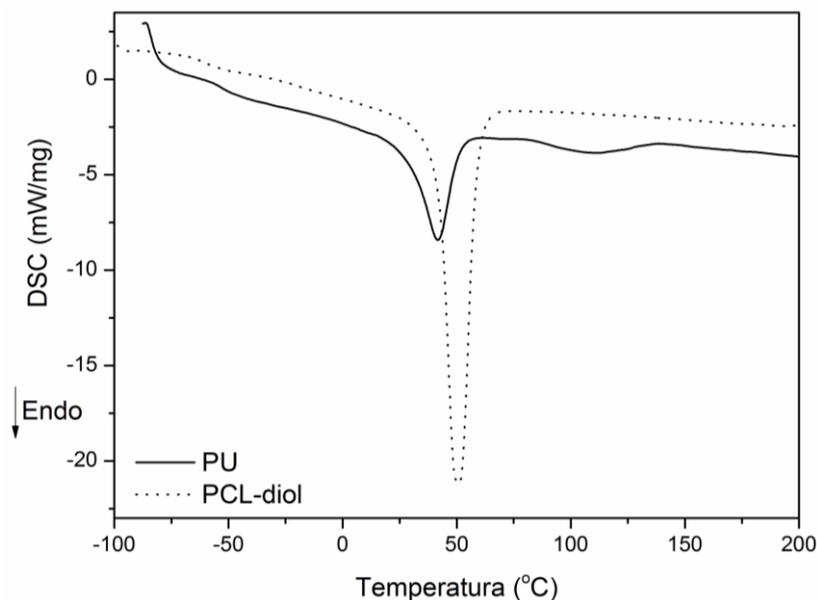


Figura 29: Curvas de DSC do PU puro e PCL-diol

Tabela 9: Transições térmicas do PU puro e PCL-diol

| Amostra | T _g / °C | T _{m1} / °C | ΔH _{m1} / J/g | T _{m2} / °C | ΔH _{m2} / J/g |
|----------|---------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| PU | -52,63 | 41,66 | 26,21 | 111,80 | 6,15 |
| PCL-diol | -60,94 | 51,03 | 72,69 | - | - |

A primeira curva de aquecimento não é apresentada visto que foi realizado para apagar a memória térmica das amostras e poder compará-las em condições térmicas similares. Na literatura encontramos dados que se referem a PCL-diol como cristalino, tenaz, flexível. Ainda, esta possui baixa temperatura de transição vítrea (entre -60 e -70 °C) e se funde a cerca de 60 °C^{45; 75}. Essa baixa temperatura de fusão dificulta sua processabilidade quando misturado com outros polímeros modificadores.

A partir da segunda curva de aquecimento, verifica-se que o PU apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente -52 °C e a PCL-diol -60 °C. Essa diminuição é atribuída à contribuição dos segmentos rígidos, que diminuem a flexibilidade das cadeias poliméricas no PU. Há um pico de fusão em aproximadamente 41 °C (ΔH_{fus}= 26,21 J/g) e um menor em aproximadamente 111 °C (ΔH_{fus}= 6,15 J/g). A menor temperatura de fusão (41 °C) refere-se a fusão do segmento flexível, enquanto a fusão encontrada em 111 °C é relativo ao segmento rígido. As entalpias de fusão do PU são consideravelmente menores que a PCL-diol, indicando menor teor cristalino para o PU.

5.3 Caracterização dos bionanocompósitos

5.3.1 Caracterização dos bionanocompósitos preparados via evaporação de solvente

5.3.1.1 Caracterização estrutural e análise das interações entre PU e NCC

Os poliuretanos podem ser modificados através da inserção de vários tipos de partículas, tais como argila, sílica, nanotubos de carbono, fibras naturais. No presente trabalho, a matriz poliuretânica formada foi modificada através da introdução de NCC. A presença destas partículas, de comprimento e diâmetro característicos, faz com que os nanobiocompósitos mantenham a transparência do polímero puro, como pode ser observado na Figura 30.

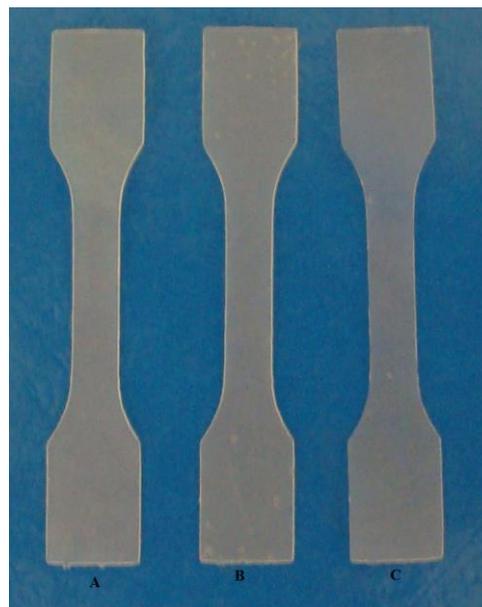


Figura 30: Aspecto do PU puro (A) formado e nanobiocompósitos PU-NCC1(B) e PU-c-NCC1 (C)

Neste estudo, a espectroscopia na região do infravermelho foi uma ferramenta importante para avaliar as possíveis alterações estruturais causadas pela presença das nanopartículas de celulose no polímero puro. As absorções características dos bionanocompósitos apresentadas na Figura 31 são bastante semelhantes ao espectro do PU

puro (discutido na seção 5.2.1), visto que este é o componente majoritário do material e pelo fato das nanopartículas de celulose não apresentarem nenhuma interação específica com o polímero.

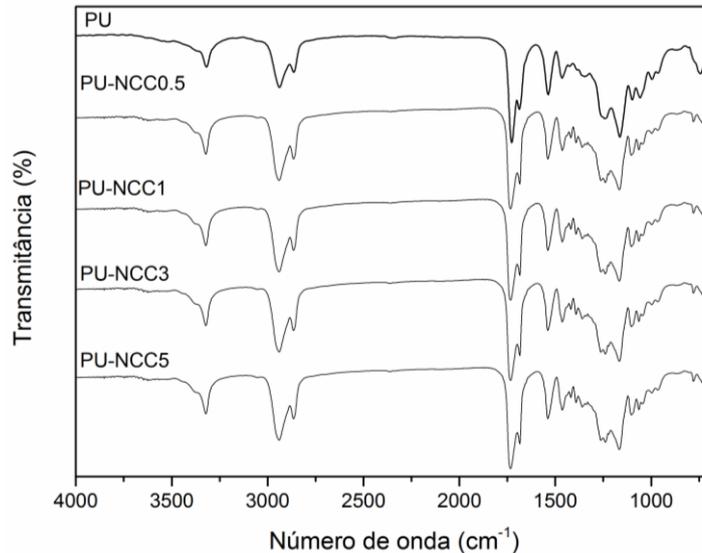


Figura 31: Espectros no infravermelho dos bionanocompósitos e do PU puro

5.3.1.2 Propriedades térmicas

Na Figura 32 é feita uma comparação entre as curvas termogravimétricas do PU puro com os bionanocompósitos. A influência da presença, em diferentes concentrações, dos NCC na degradação dos compósitos pôde ser investigada.

Os dados termogravimétricos das amostras são apresentados na Tabela 10. A temperatura de início de degradação do PU-NCC0.5 não sofreu alteração significativa, comparada à temperatura de início de degradação do PU puro, possivelmente devido à pequena quantidade de nanopartículas adicionadas à matriz. Todavia, observa-se um aumento da resistência térmica dos bionanocompósitos devido ao aumento da temperatura T_{onset} e da temperatura de perda máxima de massa, à medida que a concentração de NCC nas amostras aumenta até o limite de 3 % em massa de nanopartículas. Para essa concentração, a temperatura de degradação inicial do compósito aumentou em torno de 12 °C em relação ao polímero puro (de 223 °C para 235 °C). Na concentração de 5 % em massa dos nanocristais, a T_{onset} diminui, o que indica a formação de agregados nas amostras do polímero. A mesma

tendência é observada para a T_{endset} . Com relação às propriedades térmicas dos bionanocompósitos pode-se concluir que a inserção de NCC na matriz de PU contribui para a melhora da resistência térmica do produto final.

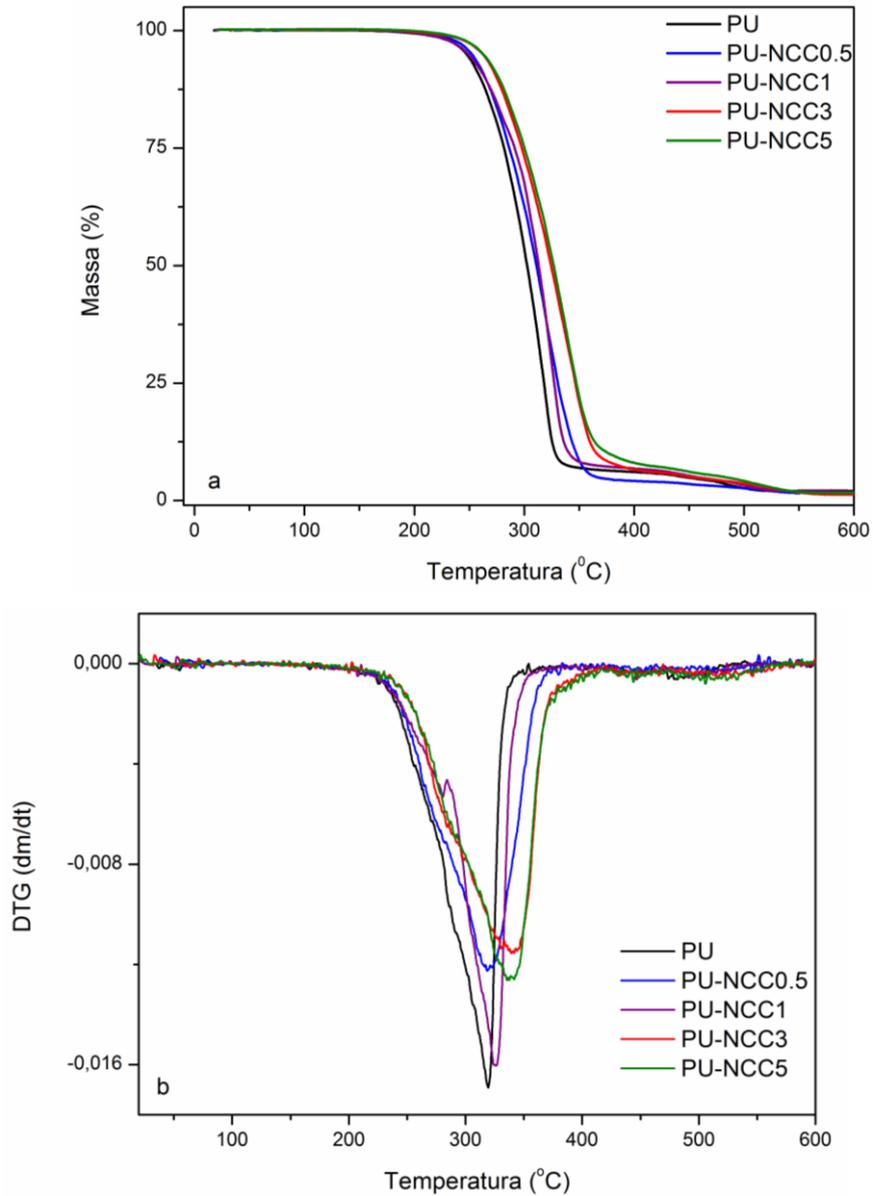


Figura 32: Curvas termogravimétricas em (a) e DTG em (b) dos bionanocompósitos e PU puro

Tabela 10: Dados termogravimétricos do PU puro comparado aos bionanocompósitos

| Amostra | T _{onset} / °C | T _{endset} / °C | Temperatura perda máxima / °C |
|-----------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| PU | 222,7 | 511,4 | 319,0 |
| PU-NCC0.5 | 221,2 | 529,9 | 319,0 |
| PU-NCC1 | 227,3 | 523,9 | 326,6 |
| PU-NCC3 | 234,9 | 560,6 | 337,3 |
| PU-NCC5 | 233,4 | 552,9 | 338,9 |

As curvas DSC das amostras são apresentadas na Figura 33 e as transições térmicas observadas são descritas na Tabela 11. Observa-se um aumento nos valores de T_g em relação ao polímero puro até a concentração de 3 % em massa de NCC. Esse aumento na transição vítrea do polímero está relacionado à presença das nanocargas relativamente dispersas na matriz, que podem provocar uma menor flexibilidade nas cadeias poliméricas, visto que os NCC comportam-se como ligações cruzadas. Jiang e colaboradores(2008) também descreveram um aumento nos valores de T_g de amostra de PHBV com a adição de NCC ⁷⁶. O efeito da redução na mobilidade das cadeias poliméricas se modifica quando a concentração dos NCC é de 5 %. Com essa concentração, pode haver a formação de agregados de NCC na matriz polimérica, o que ocasiona uma diminuição nos valores de T_g. A segunda temperatura de fusão aumentou significativamente em função da presença das nanocargas que dificultam o movimento dos segmentos cristalinos.

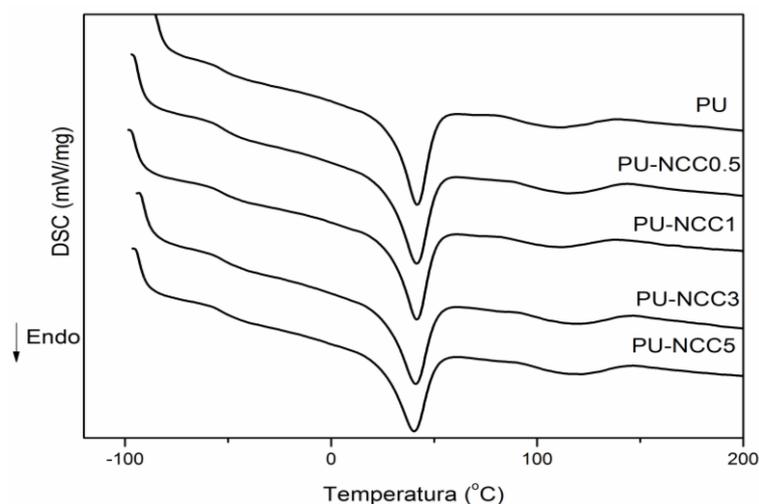


Figura 33: Curvas de DSC dos bionanocompósitos e PU puro

Tabela 11: Transições térmicas do PU puro comparado aos bionanocompósitos

| Amostra | T _g / °C | T _{m1} / °C | ΔH _{m1} / J/g | T _{m2} / °C | ΔH _{m2} / J/g |
|-----------|---------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| PU | -52,63 | 41,66 | 26,21 | 111,80 | 6,15 |
| PU-NCC0.5 | -50,78 | 41,41 | 25,00 | 115,18 | 5,73 |
| PU-NCC1 | -50,61 | 41,50 | 25,83 | 111,63 | 5,59 |
| PU-NCC3 | -51,72 | 41,00 | 23,32 | 118,97 | 5,96 |
| PU-NCC5 | -59,76 | 40,40 | 22,67 | 121,37 | 6,29 |

5.3.1.3 Propriedades mecânicas

A figura 34 mostra as curvas de ensaio de tração do PU puro e os bionanocompósitos. As curvas de tensão versus deformação permitem investigar a influência da presença dos nanocristais de celulose nas propriedades mecânicas do material. Entre os principais parâmetros investigados nesse tipo de ensaio tem-se os valores de tensão, deformação máxima e o módulo elástico. De um modo geral, o módulo elástico é determinado pelas características do segmento rígido e a natureza elástica do material é determinada pelo segmento flexível. Os valores medidos para esses parâmetros encontram-se listados na Tabela 12.

Observa-se um aumento nos valores de tensão máxima de 6,97 MPa para o PU puro até 8,77 MPa para o compósito com 1 % em massa de NCC. A partir da concentração de 3% observa-se uma considerável diminuição na capacidade dos NCC em reforçarem o material com relação a essa propriedade, possivelmente devido à formação de aglomerados de NCC, que se formam com maiores concentrações das nanopartículas.

O módulo de Young (ou módulo elástico) expressa a rigidez do material, ou o quanto o material deforma com a aplicação de certa tensão. Ele pode ser determinado a partir da curva de tensão versus deformação e corresponde a inclinação da parte inicial da curva, que apresenta um aumento da tensão de forma linear com a deformação. O módulo elástico aumenta significativamente até a concentração de 3 % de NCC. Após essa concentração a agregação dos NCC resulta em perda dessa propriedade. O aumento do módulo foi de mais de 100 % com a concentração de 3% de nanocargas.

No entanto, no que se refere à deformação dos filmes, é esperado uma diminuição, pelo fato de que nanopartículas tendem a dificultar o movimento e deformação da matriz

polimérica. Pode-se observar que as amostras apresentam curvas típicas de termoplásticos flexíveis, com deformação elevada e módulo elástico baixo ⁴⁸.

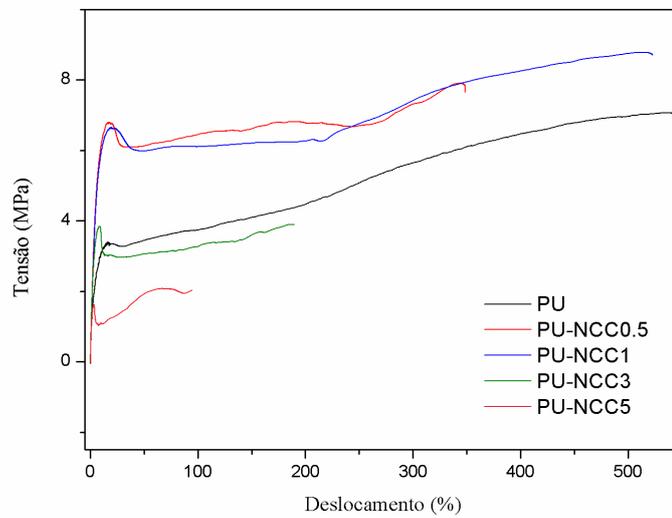


Figura 34: Desempenho mecânico dos bionanocompósitos e PU em ensaio de tração

Tabela 12: Comparação das propriedades mecânicas dos bionanocompósitos e PU

| Amostra | Tensão máxima / MPa | Deformação máxima / % | Módulo elástico / MPa |
|-----------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| PU | 6,97 | 546 | 45,59 |
| PU-NCC0.5 | 7,81 | 349 | 53,05 |
| PU-NCC1 | 8,77 | 522 | 88,36 |
| PU-NCC3 | 3,83 | 182 | 95,17 |
| PU-NCC5 | 1,91 | 91 | 65,55 |

5.3.1.4 Grau de cristalinidade

Poliuretanos são em geral amorfos. Entretanto, quando trata-se de poliuretanos lineares, é possível obter certo grau de cristalinidade devido à organização e segregação dos

segmentos rígidos e interação entre os mesmos. De modo geral, a segregação de fases é mais pronunciada em poli(éter-uretanos) do que em poli(ésteres-uretanos). A estrutura do éter é menos polar e interage menos com os segmentos mais polares de uretano⁴⁸.

O efeito da inserção dos NCC na cristalinidade do material foi analisado por difração de raios X. Os padrões de difração das amostras de bionanocompósitos e PU puro são apresentados na Figura 35. O filme de PU puro apresenta picos em $2\theta = 12,4^\circ$ e $23,72^\circ$ referentes a fase cristalina, devido ao aspecto estreito dos mesmos. A área restante no difratograma é referente a fase amorfa do material.

Como pode ser verificado nos difratogramas, o aumento da quantidade de NCC na composição aumenta a cristalinidade do material resultante, até o limite de 1 % em massa de NCC. A partir desta concentração, observamos a diminuição da cristalinidade dos bionanocompósitos, que pode ser atribuída ao efeito de agregação dos NCC. Quando dispersos na matriz polimérica, as nanopartículas são capazes de aumentar a cristalinidade do material.

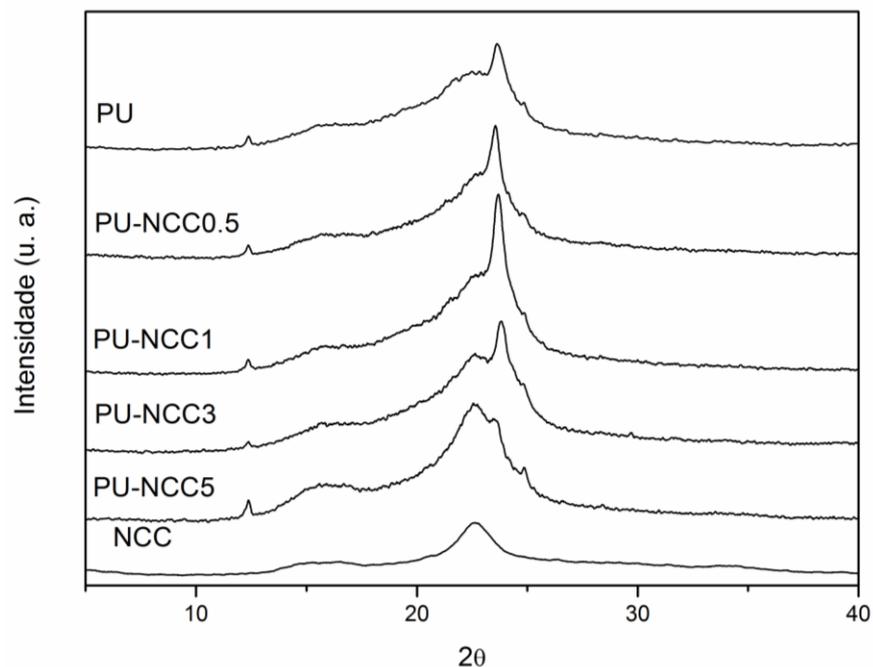


Figura 35: Difrátogramas de raios X do PU e bionanocompósitos

5.3.2 Caracterização do bionanocompósito quimicamente ligado

5.3.2.1 Caracterização estrutural e análise das interações entre PU e NCC

Como já mencionado anteriormente, a incompatibilidade devido à diferença de polaridade entre a celulose e matrizes poliméricas comumente utilizadas, pode resultar na obtenção de materiais com baixa adesão entre a matriz e as fibras. Particularmente no caso dos poliuretanos, têm-se uma matriz polar, onde os grupos hidroxilas da superfície dos NCC podem reagir com o isocianato³³. A reação entre as hidroxilas dos NCC com o isocianato promove a formação de ligações covalentes entre a matriz e os NCC, possibilitando o crescimento de cadeias poliméricas de PU na superfície dos NCC. Essa estratégia foi adotada nesta dissertação para melhorar a dispersão dos NCC na matriz polimérica.

Após a preparação do bionanocompósito através da incorporação de NCC no meio reacional para obtenção de um produto final contendo 1 % de NCC, a espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para verificar a presença de novas bandas ou deslocamento, em função da presença de novas ligações químicas. A Figura 33 mostra a comparação dos espectros de infravermelho obtido para o PU puro, para o bionanocompósito PU-NCC1 e o bionanocompósito obtido através da reação dos nanocristais com os reagentes de partida da PU, PU-c-NCC1.

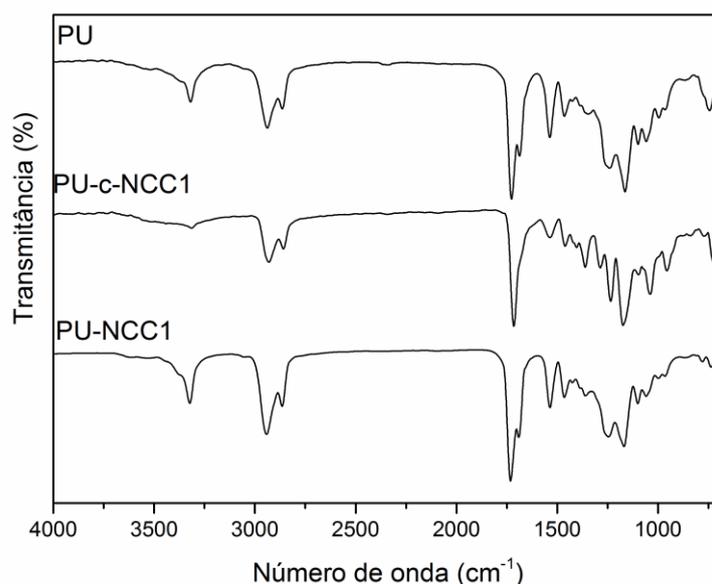


Figura 36: Espectros na região do infravermelho do PU puro, PU-NCC1 e PU-c-NCC1

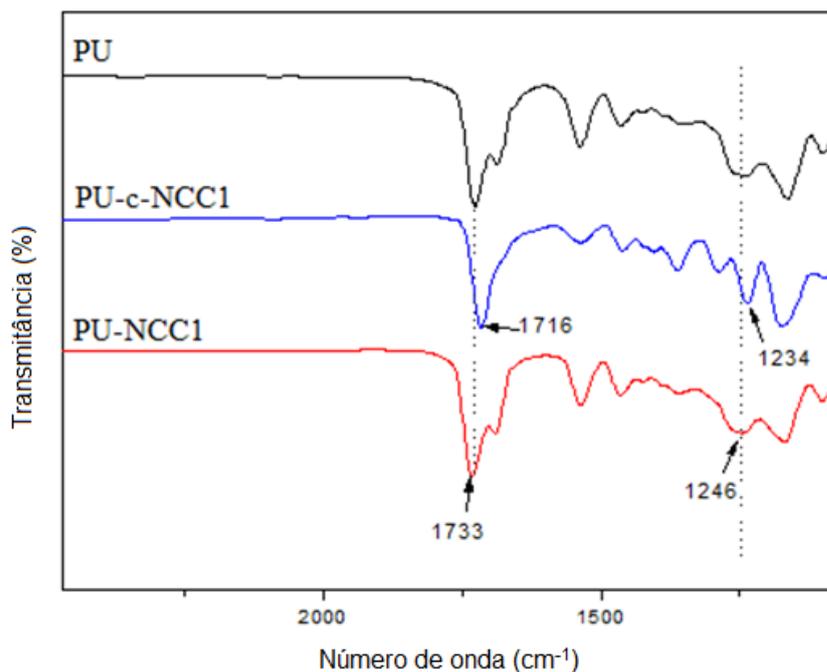


Figura 37: Destaque para a região espectral compreendida entre 2500cm^{-1} e 1100cm^{-1}

Comparando-se a formação da ligação uretânica apenas com o PCL-diol, como é o caso do crescimento do PU puro, ou na possibilidade de formação uretânica com as hidroxilas dos nanocristais no bionanocompósito (mesmo considerando que pode haver a formação de ambas nesse caso), pode-se esperar deslocamento das bandas referentes à ligação uretânica. A Tabela 7 indica que as principais bandas referentes ao grupo uretânico são estiramento da ligação N-H (em 3317cm^{-1}), o estiramento da carbonila desse grupo (em 1733cm^{-1}), bem como o estiramento dos grupos éter, C-O-C, (em 1245cm^{-1}). A Figura 37 mostra um deslocamento da banda da carbonila de 1733cm^{-1} , que corresponde ao PU puro e também ao valor encontrado para o bionanocompósito obtido por casting (PU-NCC1), para 1716cm^{-1} para o bionanocompósito PU-c-NCC1. Isso indica que os bastões de nanocristais de celulose foram covalentemente ligados às cadeias de poliuretano durante a síntese do pré-polímero, provocando uma diferente estrutura química. Além disso, é esperado que a presença dos NCC covalentemente ligados possam afetar as ligações de hidrogênio e a separação de fase dos segmentos (rígidos e flexíveis) do poliuretano ¹⁹.

No segmento rígido, os átomos de hidrogênio dos grupos N-H servem como doadores de prótons e o grupo carbonílico, como aceptores de prótons. Se os segmentos rígidos e flexíveis do PU são misturados em um nível molecular, os grupos C-O-C podem também

atuar como aceptores de próton. A presença de NCC ligados e especificamente associados com ao segmento rígido podem dificultar as interações entre esses grupos, o que ocasiona um deslocamento do estiramento da ligação C-O-C, de 1246 cm^{-1} para 1234 cm^{-1} (Figura 37).

5.3.2.2 Propriedades térmicas

Apesar da amostra PU-c-NCC1 apresentar a temperatura de início de degradação (T_{onset}) menor que PU-NCC1 e praticamente igual ao PU (Tabela 13), pode-se verificar pela análise da temperatura de perda máxima ($T_{\text{máx}}$) de massa e pela temperatura de final da degradação (T_{endset}) que houve um aumento da resistência térmica do material.

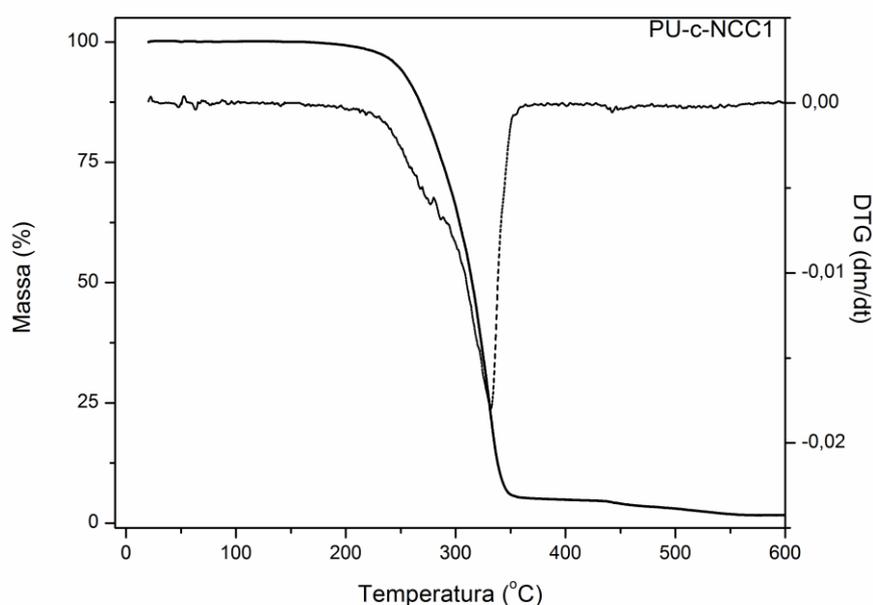


Figura 38: Curva termogravimétrica e DTG

Tabela 13: Dados termogravimétricos do PU-c-NCC1 comparado a PU-NCC1 e PU puro

| Amostra | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{endset}} / ^\circ\text{C}$ | $(T_{\text{máx}}) / ^\circ\text{C}$ |
|-----------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| PU-c-NCC1 | 222,49 | 546,80 | 331,57 |
| PU | 222,74 | 511,45 | 319,04 |
| PU-NCC1 | 227,29 | 523,90 | 326,58 |

A Figura 39 mostra as curvas DSC para o PU puro e os bionanocompósitos PU-NCC1 e PU-c-NCC1. Foram observadas mudanças significativas nos valores de temperaturas de fusão (T_{m1} e T_{m2}) e temperaturas de transição vítrea (T_g) do PU-c-NCC1 comparado ao PU e ao compósito PU-NCC1.

Observa-se uma diminuição da T_{m1} , a fusão associada com o segmento flexível do PU e um aumento significativo da T_{m2} , a fusão do segmento rígido. O aumento da T_{m2} pode indicar que os nanocristais de celulose estão especificamente associados com o segmento rígido do PU no compósito PU-c-NCC1.

A relativa separação de fase nos segmentos rígido e flexível do PU desempenha um papel fundamental nas propriedades físicas do polímero. A influência dos nanocristais na separação de fase dos segmentos foi caracterizada por uma diminuição na T_g do poliuretano quando o nanocristal foi inserido para formação de ligação covalente com o polímero. A tabela 14 mostra essa diminuição significativa de $-52,63$ °C, referente a T_g do PU puro, para $-60,27$ °C, referente a T_g do PU-c-NCC1. A T_g diz respeito à relaxação dos segmentos flexíveis do PU. Isso indica novamente, que a diminuição da T_g no compósito PU-c-NCC1 é devido ao fato de que os NCC estão fortemente associados com o segmento rígido do PU. Isso resulta numa menor fração de grupos carbonílicos no segmento rígido com ligações de hidrogênio (o que ocasiona o deslocamento observado no grupo carbonílico no espectro no infravermelho), e um aumento do grau de liberdade do segmento flexível no polímero, diminuindo a T_g .

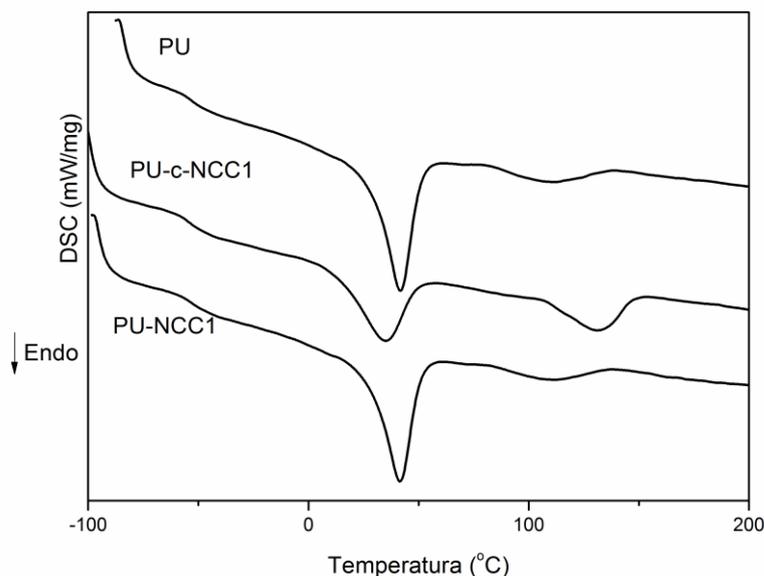


Figura 39: Curvas de DSC do PU-c-NCC comparada ao PU-NCC e PU puro

Tabela 14: Transições térmicas do PU-c-NCC comparado ao PU-NCC1 e PU puro

| Amostra | T _g / °C | T _{m1} / °C | ΔH _{m1} / J/g | T _{m2} / °C | ΔH _{m2} / J/g |
|-----------|---------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| PU-c-NCC1 | -60,27 | 35,07 | 19,64 | 131,18 | 11,93 |
| PU | -52,63 | 41,66 | 26,21 | 111,80 | 6,15 |
| PU-NCC1 | -50,61 | 41,50 | 25,83 | 111,63 | 5,59 |

5.3.2.3 Propriedades mecânicas

A Figura 40 mostra o ensaio de tração comparativo do PU puro e dos bionanocompósitos. O valor de tensão máxima para a amostra PU-c-NCC foi de 9,97 MPa, enquanto que para o PU puro e a amostra PU-NCC1 foram, respectivamente 6,97 e 8,77 MPa (Tabela 15). Os valores de tensão máxima indicam uma melhora nas propriedades mecânicas do bionanocompósito. A deformação máxima para o compósito PU-c-NCC1 foi menor, indicando que a formação de ligações covalentes com os bastões rígidos dos nanocristais dificulta a deformação das cadeias poliméricas. Observa-se também, a partir da Figura 36 que o PU perdeu seu comportamento dúctil ao estar quimicamente ligado aos NCC.

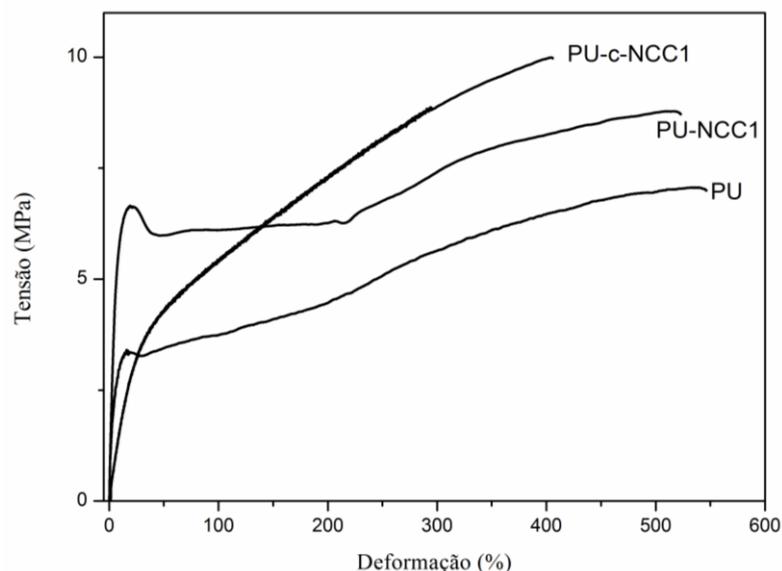


Figura 40: Desempenho mecânico do PU-c-NCC, PU-NCC e PU em ensaio de tração

Tabela 15: Comparação das propriedades mecânicas do PU-c-NCC, PU e PU-NCC

| Amostra | Tensão máxima / MPa | Deformação máxima / % | Módulo elástico / MPa |
|-----------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| PU | 6,97 | 543,50 | 45,59 |
| PU-c-NCC1 | 9,97 | 404,90 | 21,00 |
| PU-NCC1 | 8,77 | 520,36 | 53,05 |

5.3.2.4 Grau de cristalinidade

Os padrões de difração das amostras PU-c-NCC, PU-NCC, PU puro e da PCL-diol são apresentados nessa seção. Os aspectos dos difratogramas da Figura 42 sugerem que os padrões de difração da PCL-diol (Figura 41) são mantidos, visto que é o componente majoritário da matriz poliuretânica. Segundo Wang (2003), a cristalinidade dos copolímeros é fortemente dependente da massa molar da PCL-diol, além da fração de segmentos rígidos. O difratograma da PCL-diol pura apresenta picos referentes à sua cristalinidade 2θ em $21,54^\circ$ e $23,82^\circ$, além dos picos pouco intensos em $15,85^\circ$; $30,06^\circ$; $36,36^\circ$ e $38,52^\circ$.

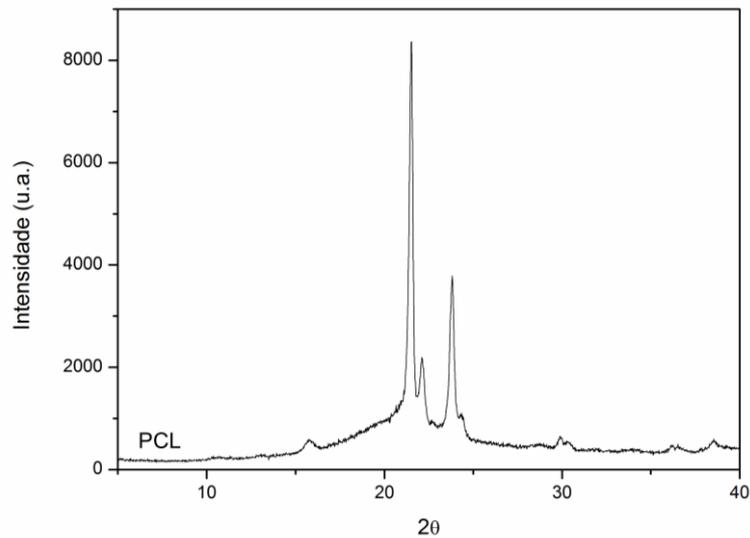


Figura 41: Difratograma da PCL-diol

Os difratogramas das amostras PU-c-NCC1, PU-NCC1 e PU puro são semelhantes. O difratograma do PU puro apresenta picos em $2\theta = 12,4$ e $23,72^\circ$ e através do difratograma do PU-NCC1 observa-se modificação na cristalinidade, devido a intensificação dos picos característicos.

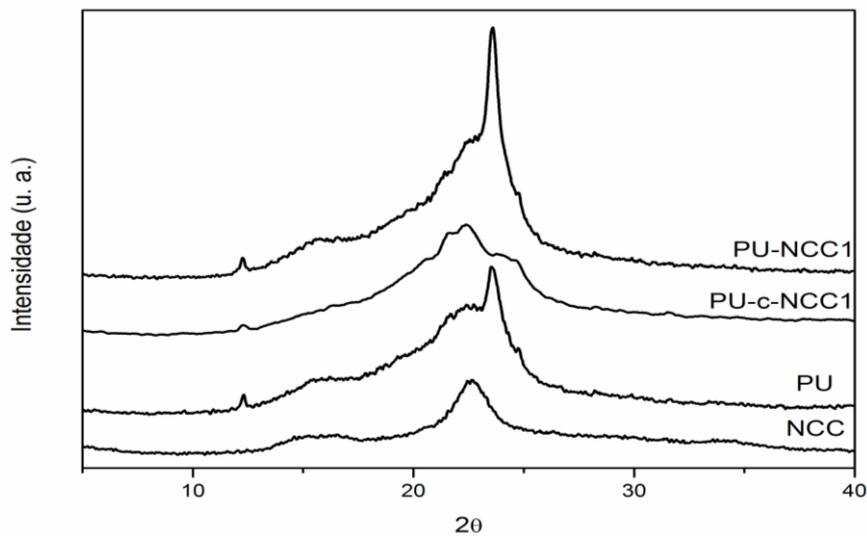


Figura 42: Difratogramas do PU-c-NCC, PU puro, PCL-diol e PU-NCC

A cristalinidade das amostras foi determinada a partir da soma das áreas dos picos cristalinos do material analisado. Wang e colaboradores (2003) utilizaram este método para determinar a cristalinidade de poliuretanos obtidos a partir da PCL-diol de diferentes massa

molar. As Figuras 43 a 45 apresentam a deconvolução dos picos correspondentes ao halo amorfo e a parte cristalina das amostras (Tabela 16).

Tabela 16: Dados relativos aos picos e cristalinidade do PU puro, PU-NCC1 e PU-c-NCC1

| Amostra | Pico 1 $^{\circ} 2\theta$ | Área Pico 1/ u. a. | Pico 2 $^{\circ} 2\theta$ | Área Pico 2 / u. a. | Área fase amorfa | Cristalinidade / % |
|-----------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------|
| PU | 12,36 | 0,28 | 23,72 | 4,39 | 95,33 | 4,67 |
| PU-NCC1 | 12,35 | 0,43 | 23,70 | 9,28 | 90,29 | 9,71 |
| PU-c-NCC1 | 12,35 | 0,14 | 24,69 | 4,33 | 95,53 | 4,47 |

A inserção de NCC aumenta consideravelmente a cristalinidade do bionanocompósito PU-NCC1 em relação ao PU puro. As nanopartículas encontram-se dispersas na matriz polimérica e são capazes de, mesmo em pequena quantidade, aumentar o índice de cristalinidade do material. A cristalinidade apresentada pela amostra PU-c-NCC1 sugere que a formação das ligações covalentes entre os NCC e a matriz polimérica impede que o produto final apresente índice de cristalinidade equivalente ou superior às amostras PU puro e PU-NCC1, por meio da análise efetuada.

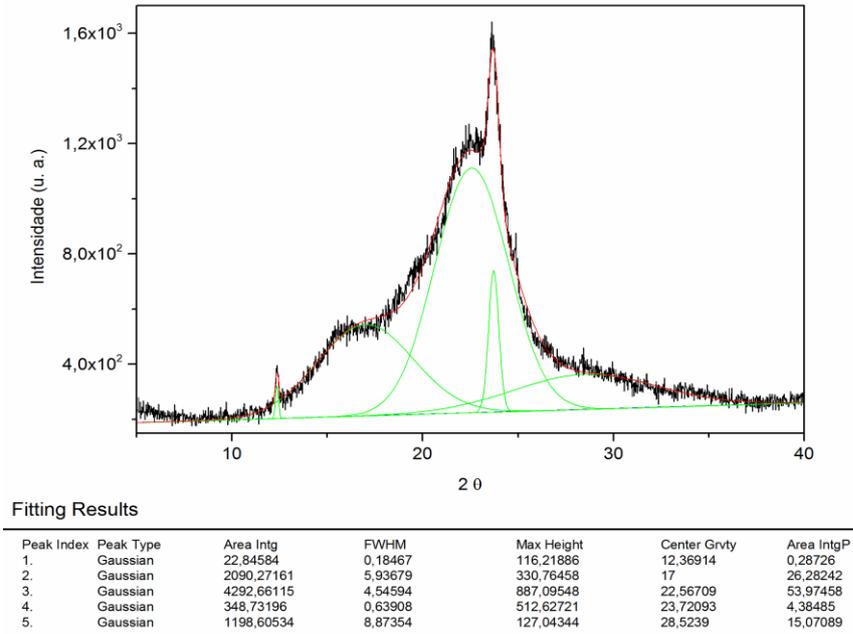


Figura 43: Deconvolução dos picos correspondentes ao halo amorfo e a parte cristalina do PU puro

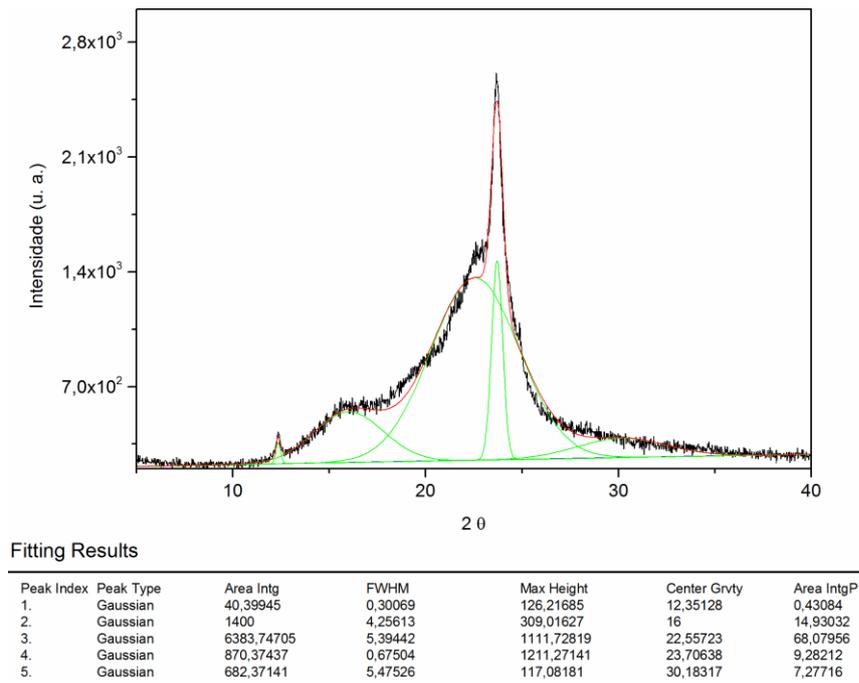


Figura 44: Deconvolução dos picos correspondentes ao halo amorfo e a parte cristalina do PU-NCC1

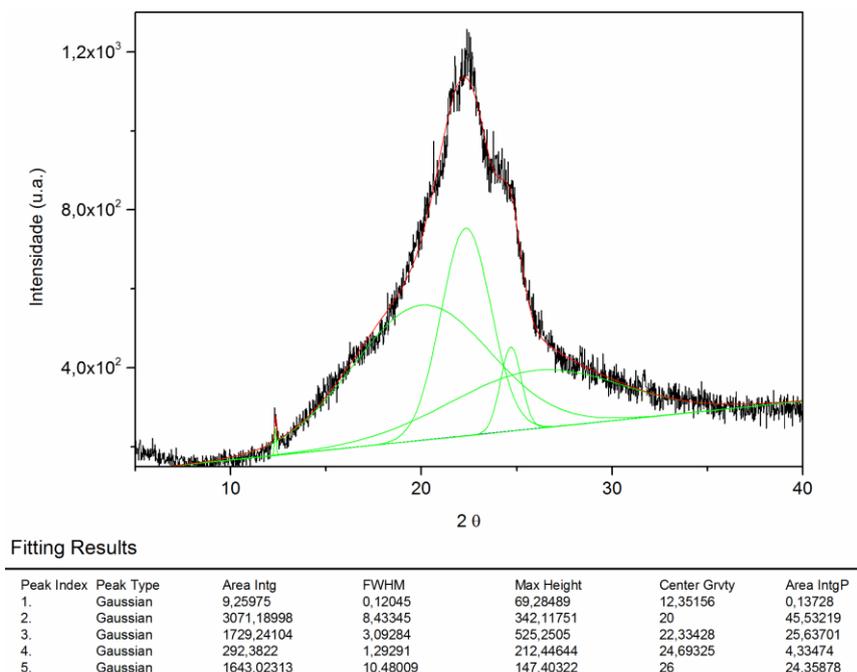


Figura 45: Deconvolução dos picos correspondentes ao halo amorfo e a parte cristalina do PU-c-NCC1

5.3.2.5 Propriedades morfológicas

Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura para o estudo da morfologia da seção transversal das amostras PU puro, PU-NCC1 e PU-c-NCC1. As superfícies apresentam texturas diferentes, sendo a textura das amostras PU puro e PU-NCC1 relativamente homogêneas. A textura da amostra PU-c-NCC1 apresenta estrias, todavia não é observado nas imagens a formação de aglomerados de NCC, indicando que as nanopartículas apresentam-se dispersas na matriz, tanto quando os NCC são dispersos através do método de evaporação do solvente, como através de formação de ligação química. A textura menos homogênea apresentada pela amostra PU-c-NCC1 pode ser um indicativo da formação de um material mais heterogêneo, pelo fato do compósito ser formado por cadeias quimicamente ligadas e não ligadas aos NCC.

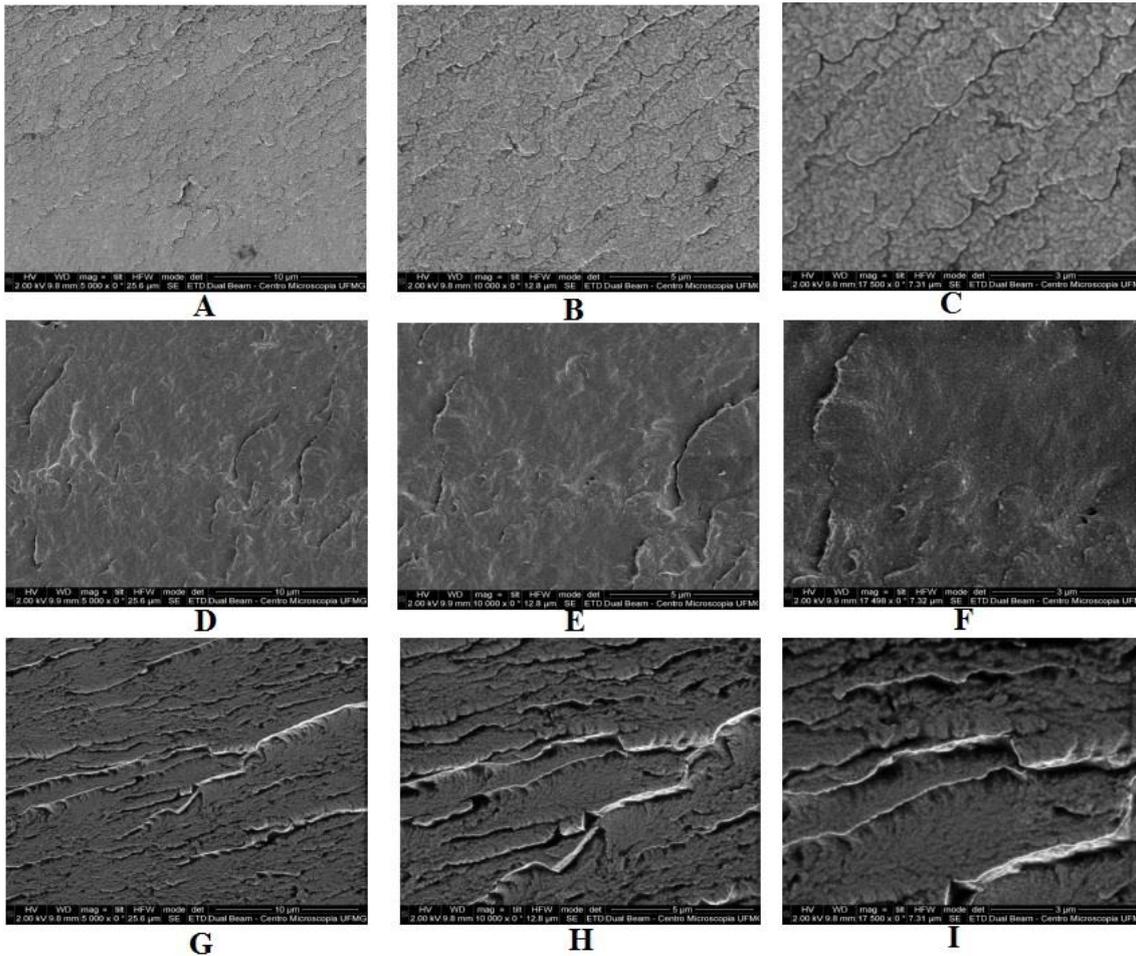


Figura 46: Imagens de MEV das amostras PU puro em (a), (b) e (c), PU-NCC1 em (d), (e) e (f), PU-c-NCC1 em (g), (h), (i). Aumentos de 5000 vezes em (a), (d) e (g) com escala de 10 μm . Aumento de 10000 vezes em (b), (e) e (h) com escala de 5 μm . Aumento de 17500 vezes em (c), (f) e (i) com escala de 3 μm

CONCLUSÕES

Nanocristais de celulose (NCC) foram preparados por hidrólise ácida utilizando o ácido sulfúrico, obtendo-se NCC com dimensões de 145 ± 25 nm de comprimento e $6 \pm 1,5$ nm de diâmetro.

O método de síntese desenvolvido foi eficiente para a preparação de um PU a partir de PCL-diol, HDI e BDO. Através da espectroscopia na região do infravermelho, foi possível observar a formação do grupo uretânico. A banda correspondente ao estiramento de grupos N-H livre é próximo a 3500 cm^{-1} . O deslocamento para frequência mais baixa de absorção (3317 cm^{-1}) evidencia a ausência de grupos N-H livres no PU produzido.

As absorções observadas nos espectros de infravermelho dos bionanocompósitos produzidos por mistura simples são bastante semelhantes ao espectro do PU puro. Como as nanopartículas de celulose não apresentaram nenhuma interação específica com o polímero, o aspecto observado não sofre modificações significativas, visto que as concentrações de NCC são baixas.

A PCL-diol é o constituinte majoritário do poliuretano, por isso as análises termogravimétricas mostraram que o perfil de degradação térmica dos bionanocompósitos reflete o comportamento da PCL-diol. O PU formado apresenta resistência à degradação térmica menor que o PCL-diol. O PU apresenta dois eventos de fusão. O primeiro acontece a uma temperatura mais baixa e é atribuído ao segmento flexível, enquanto o segundo evento de fusão ocorre a uma temperatura maior e é atribuído ao segmento rígido. As entalpias de fusão do PU foram consideravelmente menores que a PCL-diol, indicando menor teor cristalino para o PU.

Para o nanocompósito quimicamente ligado às nanopartículas de celulose, a reação entre as hidroxilas dos NCC com o isocianato promove a formação de novas ligações covalentes entre a matriz e os NCC, resultando no deslocamento de algumas bandas de absorção características.

A partir da análise termogravimétrica dos bionanocompósitos produzidos via evaporação de solvente, observa-se um aumento da resistência térmica dos bionanocompósitos através do aumento da temperatura T_{onset} e da temperatura de perda

máxima de massa, à medida que a concentração de NCC nas amostras aumenta até um limite concentração de 3% em massa de nanopartículas.

A presença de NCC relativamente dispersos na matriz pode provocar uma menor flexibilidade nas cadeias poliméricas, pois os NCC comportam-se como ligações cruzadas. Verifica-se um aumento no valor da Tg dos compósitos preparados via evaporação de solvente, pois a presença das nanocargas relativamente dispersas na matriz podem provocar um menor grau de liberdade nas cadeias poliméricas, visto que os NCC comportam-se como ligações cruzadas. Já para o sistema PU-c-NCC1 observa-se uma diminuição significativa da Tg de $-52,63\text{ }^{\circ}\text{C}$ do PU puro para $-60,27\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o PU-c-NCC1, indicando que os NCC estão fortemente associados com o segmento rígido do PU.

Em concentrações mais altas de NCC na matriz, observa-se uma considerável diminuição na capacidade dos NCC em reforçarem os bionanocompósitos preparados por evaporação de solvente, possivelmente devido à formação de aglomerados de NCC, que se formam com maiores concentrações das nanopartículas. Os valores de tensão máxima indicam uma melhora nas propriedades mecânicas do compósito PU-c-NCC1. A deformação máxima para este compósito foi menor, indicando que a formação de ligações covalentes com os bastões rígidos dos nanocristais dificulta a alongação das cadeias poliméricas.

O teor cristalino exposto pela amostra PU-c-NCC1 sugere que a formação das ligações covalentes entre os NCC e a matriz polimérica impede que o produto final apresente teor cristalino equivalente ou superior às amostras PU puro e PU-NCC1, por meio da análise efetuada. No entanto, a inserção de NCC aumenta consideravelmente a cristalinidade do bionanocompósito PU-NCC1 em relação ao PU puro. As nanopartículas encontram-se dispersas na matriz polimérica e são capazes de, mesmo em pequena quantidade, inferir cristalinidade ao material.

As texturas dos compósitos, investigados por MEV mostram que não houve, para nenhuma das amostras, a formação de grandes aglomerados de NCC nas matrizes. A textura menos homogênea apresentada pela amostra PU-c-NCC1 pode ser um indicativo da formação de um material mais heterogêneo em função da formação das ligações químicas entre as nanocargas e o polímero.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se nos resultados obtidos, algumas sugestões podem ser enumeradas como forma de aprimoramento do tema de estudo abordado nesta dissertação:

1. Estabelecer as correlações existentes entre a morfologia, estrutura, biodegradação e biocompatibilidade dos poliuretanos que foram preparados. A biodegradação pode ser avaliada em solo através do Teste de Sturm ou ao ar livre, onde os poliuretanos estariam completamente expostos as interpéries. A biocompatibilidade pode ser avaliada em solução simulando os fluidos corporais.
2. Estudar os efeitos estruturais e morfológicos da incorporação de novas cargas de reforço, como argilas ou NCC modificados.
3. Investigação do efeito da ligação covalente entre o PU e os NCC na biodegradação dos bionanocompósitos obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L. F. M.; ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 6, 2008.
- 2 FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis: Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, 2006.
- 3 ABOU-ZEID, D. M.; MULLER, R. J.; DECKWER, W. D. Degradation of natural and synthetic polyesters under anaerobic conditions. **J Biotechnol**, v. 86, n. 2, p. 113-26, Mar 30 2001. ISSN 0168-1656.
- 4 KIM, Y. D.; KIM, S. C. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions. **Polymer Degradation and Stability** v. 62, 1998.
- 5 FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOHA, B. E.; SCHWEGLER-BERRY, D. Enzymatic Mediated Production of Cellulose Nanocrystals from Recycled Pulp. **Green Chemistry**, v. 11, p. 7, 2009.
- 6 OKSMAN, K. et al. Manufacturing Process of Cellulose Whiskers/poly(lactic Acid) Nanocomposites. **Composites Science and Technology** v. 66, p. 9, 2006.
- 7 MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011. ISSN 0306-0012.
- 8 PATEL, I. **Studies Into the Chemoenzymatic Modification of Cellulose by the Laccase/TEMPO System**. 2010. 116 (Doctoral degree). Department of Chemistry, University of Natural Resources and Life Sciences,
- 9 YOSHINAGA, F.; TONOUCI, N.; WATANABE, K. Research Progress in Production of Bacterial Cellulose by Aeration and Agitation Culture and Its Applications as a New Industrial Material. **Journal of Bioscience Biotechnology and Biochemistry**, v. 61, n. 2, 1997.

- 10 DE MESQUITA, J. P. et al. Bio-based nanocomposites obtained through covalent linkage between chitosan and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, 2012.
- 11 DE MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais**. 2012. 189 (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais
- 12 RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. J. **Biologia Vegetal**. 6. 2001. 715
- 13 SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules** v. 6, n. 2, p. 15, 2005.
- 14 SUTHERLAND, I. W. Novel and Established Applications of Microbial Polysaccharides. **TIBTECH**, v. 16, p. 6, 1998.
- 15 SILVA, D. D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Cellulose whiskers. **O Papel**, v. 70, n. 7, p. 34, July, 2009 2009.
- 16 SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 11, 2009.
- 17 VANDERHART, D. L.; ATALLA, R. H. Studies of Microstructure in Native Celluloses Using Solid-state ¹³C NMR. **Macromolecules** v. 17, n. 8, p. 8, 1984.
- 18 PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnol Biofuels**, v. 3, p. 10, 2010. ISSN 1754-6834.
- 19 PEI, A. H. et al. Strong Nanocomposite Reinforcement Effects in Polyurethane Elastomer with Low Volume Fraction of Cellulose Nanocrystals. **Macromolecules**, v. 44, n. 11, p. 4422-4427, Jun 14 2011. ISSN 0024-9297.
- 20 BRITO, B. S. L. et al. Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1527-1536, Oct 2012. ISSN 0969-0239.

- 21 EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v. 7, n. 2, p. 303, 2010. ISSN 1744-683X/1744-6848.
- 22 FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J. Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. **Macromolecules** v. 28, n. 18, p. 3, 1996.
- 23 ARAKI, J. et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, n. 1, 1998.
- 24 LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Static and Dynamic Light Scattering from Polyelectrolyte Microcrystal Cellulose. **Langmuir**, v. 18, 2002.
- 25 LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, 2004.
- 26 HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chem Rev**, v. 110, n. 6, p. 3479-500, Jun 9 2010. ISSN 1520-6890.
- 27 SADEGHIFAR, H. et al. Production of Cellulose Nanocrystals Using Hydrobromic Acid and Click Reactions on Their Surface. **Materials Science** v. 46, p. 12, 2011.
- 28 MAN, Z. et al. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. **Polymers and the Environment**, v. 19, p. 6, 2011.
- 29 HEUX, L.; CHAUVE, G.; BONINI, C. Nonflocculating and Chiral-Nematic Self Ordering of Cellulose Microcrystals Suspensions in Nonpolar Solvents. **Langmuir**, v. 16, n. 21, p. 3, 2000.
- 30 VIET, D.; BECK-CANDANEDO, S.; GRAY, D. G. Dispersion of Cellulose Nanocrystals in Polar Organic Solvents. **Cellulose**, v. 14, p. 5, 2006.
- 31 DONG, X. M.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, 1998.

- 32 MARCOVICH, N. E. et al. Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane. **Journal of Materials Research**, v. 21, n. 4, 2006.
- 33 SILVA, M. C. **Contribuição ao Estudo de Compósitos de Espuma Rígida de Poliuretana Reforçada com Resíduo de Celulose**. 2008. 163 (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais
- 34 PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11, 2007.
- 35 LYONS, W. J. Theoretical Value of the Dynamic Stretch Modulus of Cellulose. **Journal of Applied Physics**, v. 30, 1959. *Apud* EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v. 7, n. 2, p. 303, 2010. ISSN 1744-683X/1744-6848.
- 36 MEYER, K. H.; LOTMAR, W. Sur l'élasticité de la cellulose. (Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose IV). **Helvetica Chimica Acta**, v. 19, 1936. *Apud* EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v. 7, n. 2, p. 303, 2010. ISSN 1744-683X/1744-6848.
- 37 TRELOAR, L. R. G. Calculations of elastic moduli of polymer crystals: III. **Polymer**, v. 1, 1960. *Apud* EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v. 7, n. 2, p. 303, 2010. ISSN 1744-683X/1744-6848.
- 38 SAKURADA, I.; NUKUSHINA, Y.; ITO, T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 57, n. 165, 1962.
- 39 STURCOVA, A.; DAVIES, G. R.; EICHHORN, S. J. Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 7, 2005.
- 40 PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf: Centro de Tecnologia de Processos e Produtos: 119 p. 2006
- 41 FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis. Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, 2006.

- 42 BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Degradação Acelerada de Suportes de Poli(ϵ -Caprolactona) e Poli(D,L-Ácido Lático-co-Ácido Glicólico) em Meio Alcalino. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, 2006.
- 43 KRZAN, A. et al. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer Degradation and Stability** v. 91, 2006.
- 44 BONA, J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 99 (Mestrado). Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.
- 45 WANG, S. H. et al. Polycaprolactone Based Biodegradable Polyurethanes. **Macromolecular Symposia**, v. 197, 2003.
- 46 LOH, X. J. et al. The in Vitro Hydrolysis of Poly(ester urethane)s consisting of poly([(R)-3-hydroxybutyrate] and Poly(ethylene glycol). **Biomaterials**, v. 27, 2006.
- 47 PATRICIO, P. O. S. **Blendas de poliuretanas termoplásticas: preparação, caracterização e aplicação**. 2005. 169 (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais
- 48 AYRES, E. **Poliuretanos e nanocompósitos biodegradáveis derivados de dispersões aquosas projetados para aplicações biomédicas**. 2006. (Doutorado). Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais
- 49 KLOSS, J. R. **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ϵ -caprolactona)**. 2007. 203 (Doutorado). Setor de Ciências Exatas/Química, Universidade Federal do Paraná
- 50 SILVA, V. R. **Espumas rígidas de poliuretano baseadas em óleos vegetais utilizando rejeitos industriais inorgânicos como carga e retardante de chamas**. 2013. 117 (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.
- 51 VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

- 52 ROSA, D. S. et al. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 7, 2002.
- 53 RUEDA, L. et al. Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. Study from the viewpoint of microphase separated structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 751-757, Jan 30 2013. ISSN 0144-8617.
- 54 DARBY, R. T.; KAPLAN, A. M. Fungal Susceptibility of Polyurethanes. **Applied Microbiology**, v. 16, n. 6, p. 6, 1968.
- 55 HUANG, S. J.; ROBY, M. S. Biodegradable polymers poly(amida-urethanes). **Bioactive Compatible Polymers**, v. 1, 1986.
- 56 HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 7, p. 1974-1980, Jul 2008. ISSN 1525-7797.
- 57 DE MESQUITA, J. P.; DONNICI, C. L.; PEREIRA, F. V. Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 2, p. 473-480, Feb 2010. ISSN 1525-7797.
- 58 ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S. Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting. **Langmuir**, v. 17, n. 1, p. 7, 2001.
- 59 SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728-765, Dec 2010. ISSN 2073-4360.
- 60 DUFRESNE, A. Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals. **Molecules**, v. 15, n. 6, p. 4111-4128, Jun 2010. ISSN 1420-3049.
- 61 MORANDI, G.; HEATH, L.; THIELEMANS, W. Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP). **Langmuir**, v. 25, n. 14, 2009.
- 62 CAO, X. et al. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 9, 2009.

- 63 LJUNGBERG, N.; CAVAILLE, J. Y.; HEUX, L. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. . **Polymer**, v. 47, n. 18, p. 8, 2006.
- 64 OH, S. Y. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 15, p. 2376-2391, Oct 31 2005. ISSN 0008-6215.
- 65 ZOPPE, J. O. et al. Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes Grafted from Cellulose Nanocrystals via Surface-Initiated Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization. **Biomacromolecules** v. 11, p. 9, 2010.
- 66 SHAFIZADEH, F.; FU, Y. L. Pyrolysis of cellulose. **Carbohydr Res**, v. 29, n. 1, p. 113-22, Jul 1973. ISSN 0008-6215.)
- 67 ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1671-7, Sep-Oct 2004. ISSN 1525-7797.
- 68 TEIXEIRA, E. D. et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595-606, Jun 2010. ISSN 0969-0239.
- 69 SILVA, M. C. D. **Contribuição ao Estudo de Compósitos de Espuma Rígida de Poliuretana Reforçada com Resíduo de Celulose**. 2008. 163 (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais
- 70 MORTEZA SADEGHI, M. M., BEHNAM GHALEI , MOHAMMADREZA SHAFIEI Preparation, characterization and gas permeation properties of a polycaprolactone based polyurethane-silica nanocomposite membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 427, p. 9, 2013.
- 71 WEN, T. C. et al. The effect of DMPA units on ionic conductivity of PEG-DMPA-IPDI waterborne polyurethane as single-ion electrolytes. **Polymer**, v. 40, n. 14, p. 3979-3988, Jun 1999. ISSN 0032-3861.
- 72 PERSENAIRE, O. et al. Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone). **Biomacromolecules**, v. 2, n. 1, 2001.
- 73 COUTINHO, F. M. B. D., M. C. Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions. **Polymer degradation and stability**, v. 40, p. 10, 2000.

- 74 MONTAUDO, G. et al. Mechanism of Thermal Degradation of Polyurethanes. Effect of Ammonium Polyphosphate. **Macromolecules**, v. 17, n. 8, 1984.
- 75 KLOSS, J. et al. Poly(ester urethane)s with Polycaprolactone Soft Ssegments: A Morphological Study. **Journal of Polymer Science**, v. 40, p. 14, 2002.
- 76 JIANG, L. et al. Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing. **Journal of Composite Materials**, v. 42, n. 24, p. 2629-2645, Dec 2008. ISSN 0021-9983.