

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ÉRICA CORREIA DUARTE

COMPÓSITO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO REFORÇADO COM
NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE PROCESSADOS VIA EXTRUSORA
MONOROSCA.

Belo Horizonte

2016

ÉRICA CORREIA DUARTE

COMPÓSITO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO REFORÇADO COM
NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE PROCESSADOS VIA EXTRUSORA
MONOROSCA.

Trabalho de conclusão de curso apresentado no Curso de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof.Dr Marcello Rosa Dumont
Coorientadora: Prof.^aDr^a Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Belo Horizonte

2016

ÉRICA CORREIA DUARTE

COMPÓSITO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO REFORÇADO COM
NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE PROCESSADOS VIA EXTRUSORA
MONOROSCA.

Trabalho de conclusão de curso apresentado no Curso de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovada em 12/12/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof.Dr. Marcello Rosa Dumont – Orientador

Prof.^aDr^a Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

M.Sc. Débora Rosa da Silva Souza

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as graças recebidas e pela força nos momentos mais difíceis.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me ajudaram dando suporte e contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho de TCC.

Agradeço ao Departamento de Engenharia de Materiais, ao meu orientador o Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont por ter me orientado neste trabalho de TCC pela oportunidade de realização deste trabalho, pelos ensinamentos recebidos, pela colaboração com ajuda e conhecimento transmitido, pelo apoio e dedicação nas nossas discussões.

À Prof^a. Dr^a Patrícia Santiago de Oliveira Patrício pela coorientação neste trabalho, pelos ensinamentos recebidos, pela paciência, compreensão e colaboração com ajuda e conhecimentos transmitidos. Por disponibilizar a extrusora para o processamento do compósito e equipamento para realização do ensaio de TG e infravermelho.

Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini da (UFU) pela colaboração neste trabalho que nos disponibilizou a solução de NCC por realizar a análise de AFM e a colaboração com ajuda e conhecimento transmitido.

A Empresa Delmac do Brasil Ltda de Guarulhos-SP que fez a doação do poliuretanos termoplástico para realização do trabalho.

A Prof^a. Dr^a Cynthia Peres Demicheli (UFMG) por me orientar e disponibilizar equipamentos para análise deste trabalho junto ao Departamento de Química da UFMG disponibilizou o liofilizador e as análise de raio X e TG.

A M.Sc Débora Rosa da Silva Souza pelas nossas discussões sobre o trabalho e a colaboração com ajuda e conhecimento transmitido.

Aos colegas que me ajudaram neste trabalho os alunos da Prof^a. Patrícia, Diego, Ítalo, Claudilene, Késsia e Taciana obrigada pela ajuda de vocês.

À minha família e principalmente a meus pais Zilda e Geraldo pelo amor, dedicação, educação e ensinamentos para a vida além de sempre estarem ao meu lado e torceram para o meu sucesso. Aos meus irmãos Hebert e Thaiene pela nossa amizade e união de sempre.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURA.....	6
LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE ABREVIATURAS.....	8
RESUMO	9
ABSTRACT	10
1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivos Gerais	14
2.2 Objetivos Especificos	14
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	15
3.1 Polímeros biodegradáveis.....	15
3.2 Poliuretanos	16
3.3 Impactos Ambientais do Poliuretanos	18
3.4 Poliuretanos Termoplásticos.....	19
3.5 Celulose	20
3.6 Nanocristais de celulose (NCC)	22
3.7 Compósitos	23
3.8 Extrusoras	25
4 METODOLOGIA.....	26
4.1 Materiais	26
4.2 Preparações dos compósitos processados na extrusora.	26
4.3 Caracterizações dos materiais.....	27
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV-FT).....	27
4.3.2 Difração de raio X (DRX)	27
4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTA).....	28
4.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	28
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
4.3.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
5.1 Caracterização dos Nanocristais de celulose (NCC)	29
5.1.1 Caracterização Estrutural dos NCC.....	29
5.1.2 Grau de Cristalinidade	30
5.1.3 Propriedades Térmicas	31
5.1.4 Propriedades Morfológicas.....	32
5.2 Caracterizações dos pellets de Poliuretanos termoplásticos (TPUs).....	34

5.2.1	Caracterização Estrutural do PU.....	34
5.2.2	Grau de Cristalinidade	35
5.2.3	Propriedades Térmicas	35
5.3	Caracterizações dos nanocompósitos de TPU com NCC.....	38
5.3.1	Caracterização Estrutural.....	38
5.3.2	Grau de Cristalinidade	39
5.3.3	Propriedades Térmicas	40
5.3.4	Propriedades Morfológicas.....	42
6	CONCLUSÃO.....	44
	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	45
	REFERÊNCIA	46

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Formação de um poliuretanos.....	16
Figura 2- Estrutura em bloco (ou segmentadas) do poliuretanos.....	17
Figura 3 - Estrutura básica de repetição da celulose (celobiose).....	20
Figura 4 - Representação das interações intermoleculares e intramoleculares entre as cadeias de celobiose.	21
Figura 5–Microscopia eletrônica de transmissão e varredura de diferentes partículas celulósicas.	22
Figura 6 – Espectro de infravermelho dos NCC.....	29
Figura 7– Difratoograma de raio X para dos NCC.....	30
Figura 8– Curva Termogravimétrica TG e DTG da amostra de NCC	31
Figura 9– Imagens de AFM dos NCC	32
Figura 10– Distribuição das dimensões de Diâmetro (D) NCC obtidas através das imagens de AFM.	33
Figura 11– Espectro de infravermelho do TPU.....	34
Figura 12– Difratoograma de raio X do TPU.....	35
Figura 13– Curvas termogravimétricas TG e DTG do TPU	36
Figura 14– Curva de DSC do TPU.....	37
Figura 15– Espectros na região do infravermelho do PU, PU-NCC1, PU-NCC0.25, NCC, AcE.....	38
Figura 16– Difratoogramas de raio X.....	39
Figura 17– Curvas termogravimétricas TG dos nanocompósitos e TPU	40
Figura 18– Curvas DSC dos compósitos e TPU	41
Figura 19– Imagens de MEV das amostras PU puro em (a) (b), PU-NCC0.25 em (c) (d) e PU-NCC1 em (e) (f). Escala de 10µm(a) (b) (c) (d) (e) e (f).....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Organização das amostras quanto à composição e nomenclatura	27
Tabela 2: Principais frequências vibracionais dos NCC	30
Tabela 3: Dados termográficos dos NCC	32
Tabela 4: Dados termográficos do TPU	36
Tabela 5: Dados termográficos do TPU puro comparado com os nanocompósitos.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM: Microscopia de Força Atômica
CM: Celulose microcristalina
CMF: Celulose microfibrilar
CNF: Celulose nanofibrilar
C-H: Ligação simples entre Carbono e Hidrogênio
C=N: Ligação dupla entre Carbono e Nitrogênio
C-O-C: Ligação simples entre Carbono e Oxigênio
DRX: Difração de raios X
DSC: Calorimetria exploratória diferencial
DTG: Derivada da Análise Termogravimétrica
ICr: Índice de Cristalinidade Relativo
IV-FT: Infravermelho com Transformada de Fourier
MDI: Diisocianato de tolueno
MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
NC: Nanocristais
NCC: Nanocristais de celulose
-N=C=O: Grupo funcional de isocianato
N-H: Ligação simples entre Nitrogênio e Hidrogênio
nm: Nanômetro
O-H: Ligação simples entre oxigênio e hidrogênio
PU: Poliuretanos
TDI: Diisocianato de metano
Tg: Transição vítrea
TG: Análise Termogravimétrica
Tm: Temperatura de fusão
TPU: Poliuretanos Termoplástico
TPUs: Poliuretanos Termoplásticos.
u.a.: Unidades arbitrárias

RESUMO

A possibilidade de obtenção de propriedades combinadas e múltiplas, associada à nanotecnologia vem ganhando espaço entre as pesquisas científicas. No presente trabalho foi proposta a síntese e caracterização de compósitos de poliuretanos termoplástico (TPU) reforçado com nanopartículas de celulose (NCC) utilizando uma extrusora do tipo monorosca. Foi realizado o processamento do poliuretanos termoplástico Delthane® simultaneamente com o material nanocelulósico de modo a promover a mistura eficiente do polímero (matriz) com a carga de partículas de nanocelulose, foram incorporadas diferentes proporções de nanopartículas à matriz de poliuretanos para avaliar as propriedades em comparação com a matriz de poliuretanos. A caracterização dos NCC pelo método AFM permitiu medir as dimensões dos NCC foi encontrado o diâmetro médio de $5,45 \text{ nm} \pm 0,36 \text{ nm}$ a razão de aspecto o valor de 34,69 nm. Com a espectroscopia na região do infravermelho foi possível determinar que o TPU Delthane® é uma material composto por isocianato aromático e o polioliol e a base de poli(éster). Os compósitos a partir das análises termogravimétricas apresentou um aumento da resistência térmica do material e por análise de DSC observa-se um aumento na temperatura de fusão do material em comparação ao PU processado. No entanto não houve interação química entre os NCC e a matriz de TPU observadas no espectro na região do infravermelho. O grau de cristalinidade do material devido à incorporação dos NCC não aumentou. Com a análise morfológica pode se perceber um aglomerado de NCC na matriz polimérica sugerindo a não formação de um compósito com cargas bem distribuídas na matriz do polímero. O método de processamento do material não foi eficiente, pois, por aspecto visual depois de processado os compósitos ficaram com tonalidades escuras evidência de ter degradado os NCC.

Palavra Chave: Poliuretanos, nanopartículas de celulose, compósito.

ABSTRACT

The possibility of obtaining multiple and combined properties associated with nanotechnology has gained space among scientific research. In the present work the synthesis and characterization of thermoplastic poly (urethane) composites (TPU) reinforced with cellulose nanoparticles (NCC) using a monoroscan type extruder was proposed. Delthane® thermoplastic poly (urethane) processing was performed simultaneously with the nanocellulosic material in order to promote efficient mixing of the polymer (matrix) with the charge of nanocellulose particles, different ratios of nanoparticles were incorporated into the poly (urethane) To evaluate the properties in comparison to the poly (urethane) matrix. The characterization of the NCC by the AFM method allowed to measure the dimensions of the NCC was found the mean diameter of $5.45 \text{ nm} \pm 0.36 \text{ nm}$ at the aspect ratio of 34.69 nm. With infrared spectroscopy it was possible to determine that the Delthane® TPU is a material composed of aromatic isocyanate and the polyol and poly (ester) base. The composites from the thermogravimetric analyzes presented an increase in the thermal resistance of the material and by DSC analysis an increase in the melting temperature of the material compared to the processed PU is observed. However, there was no chemical interaction between the NCC and the TPU matrix observed in the infrared spectrum. The degree of crystallinity of the material due to the incorporation of NCC did not increase. With the morphological analysis we can see a cluster of NCC in the polymer matrix suggesting the formation of a composite with well distributed loads in the polymer matrix. The method of processing of the material was not efficient, because by visual aspect after processing the composites were left with dark tones evidence of having degraded the NCC.

Keywords: Polyurethane, cellulose nanoparticles composite.

1 INTRODUÇÃO

É crescente, na população mundial, a preocupação com a sustentabilidade e devido a isso os materiais reciclados têm sido mais utilizados. Por exemplo, as indústrias químicas estão melhorando os seus sistemas de rejeitos, devido às restrições governamentais, visando à utilização e o respeito do não uso de substâncias orgânicas voláteis tóxicas para o desenvolvimento de sistemas químicos menos poluentes[1].

Os materiais poliméricos apresentam grandes variedades de aplicações em nossa vida cotidiana e a sociedade exige materiais com custo baixo e ambientalmente corretos, além de serem multifuncionais. Entretanto, ao longo dos anos foi observado um grande volume de resíduos de polímeros que são de origem petroquímica apresentando uma degradação natural lenta[2].

Poliuretanos (PU) são polímeros termoplásticos ou termorrígidos que possuem um campo muito diversificado de aplicações[3] em vários setores da economia: medicina, agricultura, construção civil, embalagens, eletroeletrônicos, automobilístico, farmacêutico, entre outros,[2] por apresentar uma extensa faixa de propriedades e por ter disponível uma ampla quantidade de reagentes para a sua síntese[3].

Os poliuretanos termoplásticos (TPUs) são polímeros versáteis que apresentam propriedades que podem ser controladas por alteração das composições de segmentos macios e duros e morfologias estruturais. Devido à sua versatilidade na estrutura e propriedades, eles podem ser aplicados desde tubos médicos macios a peças automotivas moldadas, e desde roupa respirável a botas de esqui. Os TPUs tem experimentado uma alta taxa de crescimento segmento de mercado, devido à sua combinação única de propriedades, tais como boa processabilidade, alta elasticidade e alta resistência à abrasão[4].

Os avanços recentes em nanociência e nanotecnologia têm oferecido uma grande variedade de partículas em nanoescala, incluindo argila, nanotubos de carbono, metais e óxidos metálicos, como enchimentos de reforço de poliuretanos. Devido ao aumento da sensibilização para as questões ambientais, a economia de matéria-prima fóssil residual, e também considerações de saúde ocupacional, a demanda por produtos feitos a partir de recursos renováveis e sustentáveis está aumentando[4].

A elaboração de novos polímeros e compósitos 100% biodegradáveis é uma solução promissora em escala mundial para as múltiplas aplicações encontradas para os materiais poliméricos. Os polímeros poliuretanos sintéticos por apresentar em sua estrutura química

ligações hidrolisáveis apresentam caráter biodegradável e a utilização de partículas renováveis como, por exemplo, nanopartículas de celulose possibilita a formação de compósitos que intensifica a degradabilidade nos poliuretanos [2].

As pesquisas sobre nanomaterias de celulose foram iniciadas na década de 90 e o primeiro grupo pioneiro nesta área foi conduzido por Chanzy e Cavaille em CERMAV em Grenoble, França[3], que publicou o primeiro artigo sobre o tema de nanocompósitos de celulose. Realizou pesquisas ate próximo do ano de 2000 e outros pesquisadores começaram a entrar neste campo[5]. Os nanocompósitos de celulose são produzidos por varios processos diferentes,o alinhamento da fase de reforço, a distribuição e a dispersão, afetam as propriedades deste compósitos. O processamento de nanocompósitos com nanomateriais de celulose inicialmente envolve evaporação de solventes de polimeros solúveis ou dispersivo em água. A evaporação de solvente é o meio mais comum e mais simples[5].

Brasil produz cerca de milhares de toneladas de biomassa, que é formada por vegetais ou fibras lignocelulósicas. Desta biomassa podem se produzidos os nanocristais de celulose que são utilizados como reforço para novos compósitos[2]. A celulose é o biopolímero que tem atraído grande atenção por possuir baixo custo, não apresenta toxicidade, apresenta alta disponibilidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade[6]. Apresenta uma temperatura de transição vítrea de 200 °C - 230 °C e a sua decomposição térmica começa em 260 °C. Na extrusão de compósitos termoplásticos reforçados com fibras celulósicas a temperatura da composição é cerca de 200 °C[5].

O grande desafio é conseguir a transferência das propriedades mecânicas excepcionais da nanocelulose para os nanocompósitos nas matrizes de polímeros e a otimização da interface fibra e matriz de poliuretanos[5]. Nanocristais de celulose apresenta alta resistência a flexão, baixa densidade e alto módulo de elasticidade. Como nanopartículas para reforçar poliuretanos a base de água foi discutido pela primeira vez por Cao e colaboradores[7].

Em 2005, Oksman e colegas de trabalho iniciaram o desenvolvimento do processamento de nanocompósitos de celulose em que diferentes polímeros termoplásticos foram misturados com nanocristais e nanofibras de celulose usando duplo parafuso de extrusão[5]. Desde então, a pesquisa sobre nanocompósitos de celulose tem crescido de forma exponencial, e este crescimento é refletido no aumento nas publicações de artigos científicos[5].

Devido ao crescente avanços tecnológicos na área de nanotecnologia e em busca de novos materiais que apresente resistência mecânica melhorada e com uso de nanocargas renovável em sua composição visando a economia de materia prima fóssil residual e que no

futuro o descarte deste material seja menos prejudicial ao meio ambiente foi a justificativa para a realização do trabalho.

No presente trabalho será utilizado um material de poliuretano termoplástico Delthane®, incorporando cargas de nanopartículas de celulose visando a eficiência do processo de mistura através da utilização de uma extrusora monorosca e posterior análise das propriedades térmicas do material em comparação com a matriz. Esta carga vai ser incorporada na proporção de 1,0 % e 0,25 %. Visando a adição de carga renovável à matriz polimérica e um material onde as propriedades térmicas da matriz sejam preservadas ou melhoradas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Processar os pellets de poliuretanos termoplásticos Delthane® via extrusora monorosca incorporando nanopartículas de celulose visando a adição de carga renovável à matriz polimérica.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as nanopartículas de celulose quanto as propriedades estruturais, grau de cristalinidade, morfologia e a propriedades térmicas.
- Caracterizar os pellets de poliuretanos termoplástico Delthane® quanto a propriedades estruturais, grau de cristalinidade e propriedades térmicas.
- Preparar compósitos, através da extrusão do poliuretanos termoplástico Delthane® e incorporar as nanopartículas de celulose em uma extrusora monorosca. Avaliar o material quanto ao processamento e a relação da interface nanopartícula matriz.
- Caracterizar os compósitos quanto as propriedades estruturais, grau de cristalinidade, morfologia e a propriedades térmicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Polímeros biodegradáveis

A biodegradação é um processo natural pelo qual produtos químicos orgânicos no ambiente são convertidos a compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares, tais como, o do carbono, do nitrogênio e enxofre. Um grande número de polímeros biodegradáveis tem sido sintetizados e alguns microrganismos e enzimas capazes de degradá-los são fontes de pesquisas e estão sendo identificados. Em alguns países em desenvolvimento, a poluição ambiental pelos polímeros sintéticos tem causado proporções perigosas. Devido a isso tem sido feitas tentativas para resolver estes problemas ambientais incluindo a biodegradabilidade em polímeros por meio de modificações de suas estruturas[8].

Um polímero é dito biodegradável se todos os seus componentes orgânicos sofrem uma biodegradação. Condições ambientais e taxas de biodegradação devem ser determinadas por métodos padrões[8].

Os polímeros biodegradáveis apresentam duas origens: sintéticas ou naturais. Quando de ocorrência natural, são formadas pelo metabolismo de organismos vivos catalisadas por enzimas e são formadas durante o ciclo de crescimento destes organismos. Alguns exemplos desse tipo de polímeros são proteínas, ácidos nucleicos, polissacarídeos formados por unidades de glicose, como a celulose e o amido, nesta categoria entra a quitina usada para preparar a quitosana. Já os polímeros biodegradáveis sintéticos têm aplicação biomédica, são produzidos como cápsulas de liberação controlada de drogas em fármacos, fabricação de implantes ou fios de sutura em aplicações biomédicas. Alguns exemplos que podemos citar são poli (ácido láctico), poli (ácido glicólico), poli (ε-caprolactona)[2].

Existem vários mecanismos de degradação de polímeros. Podem ser por degradação mecânica, térmica, hidrolítica, oxidativa por fotodegradação e biodegradação. A biodegradação é realizada através da ação de microrganismos vivos como fungos, bactérias ou algas. Estes polímeros degradáveis são materiais que sofrem quebra de ligações ao longo da cadeia polimérica através de forças químicas, físicas e/ou biológicas a uma taxa que leva à fragmentação ou desintegração dos polímeros[2].

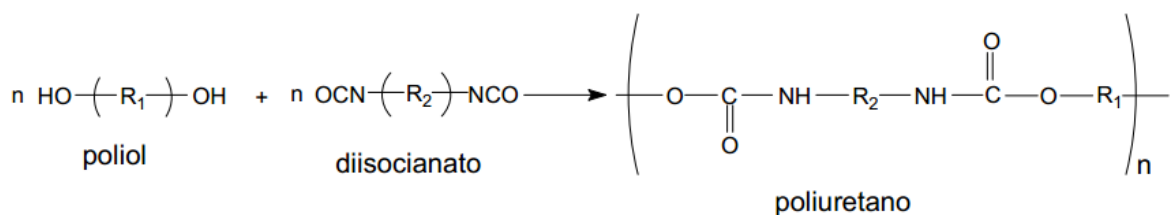
3.2 Poliuretanos

Em 1937, o cientista Otto Bayer e colaboradores pela Ferbenindustri na Alemanha descobriram a síntese de poliuretanos. Porém, a produção em larga escala industrial acontece em 1940 depois da segunda Guerra Mundial. No ano de 1952 acontece uma melhoria nas propriedades elastoméricas quando poli(isocianato), tolueno diisocianato (TDI), tornou-se disponível comercialmente. Neste mesmo ano Bayer realizou diferentes sínteses contendo várias reações entre poli(éster)-poli(isocianato)[9].

Os poliuretanos apresentam possibilidade de serem biodegradáveis por apresentar em sua estrutura química ligações hidrolisáveis[2]. Podem ser classificados como termoplásticos e termorrígidos, o que os diferem é apresentar ou não reticulações. Os poliuretanos de blocos flexíveis apresentam elasticidade, já os de bloco rígido apresentam pontos de reticulações, que são proporcionadas pelas ligações de hidrogênio que acontecem nos grupos uretano[3].

O elemento característico deste polímero é o grupo uretano que é formado pela reação de um isocianato ($-N=C=O$) com um álcool ($-OH$), logo, os poliuretanos são sintetizados pela reação entre isocianatos polifuncionais e polióis (polímeros de diversas funções com grupos hidroxila terminais) contendo ligações uretano intramoleculares. O átomo de hidrogênio do grupo hidroxila é transferido ao nitrogênio do isocianato, como se pode observar na Figura 1[3].

Figura 1 - Formação de um poliuretanos.



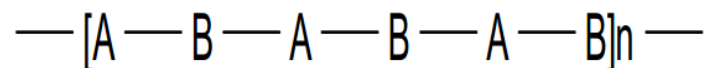
Fonte: Oliveira, V. [9].

Os isocianatos são obtidos através do ácido isociânico onde o grupo alquila e arila presentes na estrutura química são diretamente ligados ao grupo NCO através do átomo de nitrogênio. Para formar uretanos estes grupos reagem com compostos hidroxilatos e para formar grupos uréia eles reagem com aminas. Por possuir duas ligações duplas acumuladas a reatividade do isocianato, $-N=C=O$ é muito alta[9]. A flexibilidade e características de

processamento deste polímero são influenciadas pela estrutura molecular do poliol. Para promover tipos de ligações cruzadas os poliois têm que apresentar alta funcionalidade. Para promover às propriedades dos materiais como resistência química, rigidez e dureza[9]. Uma variedade de materiais uretânicos podem ser projetados, dependendo do tipo de monômero e do catalisador utilizados, e várias propriedades podem ser obtidas tanto para poliuretanos termoplásticos e termorrígidos[10]. Escolher o reagente poliol a ser utilizado na síntese do poliuretanos é igualmente relevante que a diisocianato para determinar as características dos polímeros. A grande possibilidade de utilização de vários reagentes determina as propriedades físicas e químicas além de produzir polímeros reticulados ou lineares contendo ligações uretanas como principais e também outras ligações para promover como extensores de cadeias que aumenta o peso molar do poliuretano [9].

Poliuretanos são copolímeros em bloco de um mesmo monômero e continuados por blocos de outros monômeros, a síntese deste tipo de poliuretano não é fácil de obter, pois podem ocorrer ligações intramoleculares entre os grupos do poliol de cadeia flexível não sendo eficiente esta copolimerização. Eles apresentam estruturas segmentadas, como mostradas na Figura 2 [10].

Figura 2- Estrutura em bloco (ou segmentadas) do poliuretanos.



Fonte: Lazareti, C. [10].

Cada componente (mero) é uma unidade representada como A e B. Um dos blocos representa uma fase flexível, enquanto o outro bloco é a fase rígida. A fase flexível é formada por poliol elastomérico de cadeia longa. A fase rígida é o extensor de cadeia que é composto de diisocianato e um diol de cadeia curta. A fase flexível é unida pelas fases rígidas que agem como ligações físicas entre as cadeias na temperatura ambiente. As fases rígidas são capazes de cristalizar por possuir atração muito alta entre as cadeias devido ao hidrogênio que está entre os agrupamentos dos uretanos. Os poliuretanos consegue ter variações nas suas propriedades mudando o tipo ou quantidade dos três componentes básicos de formação: diisocianato, diol de cadeia curta, ou diol de cadeia longa[10].

Um segmento das pesquisas crescente e de sistemas de poliuretanos está voltado para tecnologias mais limpas, visando menor impacto ambiental através do controle de emissões e do uso de substâncias orgânicas voláteis tóxicas. O sistema de poliuretanos a base de água, é uma técnica alternativa para conter os efeitos ao ambiente como os PU não são solúveis em água é necessário inserir em sua cadeia polimérica grupos hidrofílicos que agem como emulsificantes internos, tem sido empregado em aplicações com revestimentos, adesivos e tintas por serem menos tóxicos, por substituir totalmente ou uma parte do solvente orgânico na reação da síntese do poliuretano[9].

3.3 Impactos Ambientais do Poliuretano

As questões ambientais tem sido foco de grande parte dos trabalhos de pesquisa nas mais diferentes áreas da ciência, incluindo a área de materiais. Alguns importantes materiais poliméricos, como os poliuretânicos, por exemplo, são amplamente utilizados em todo o mundo, em larga escala. As matérias primas disponíveis atualmente para a produção de poliuretanos são, em sua maioria, de origem petroquímica, principalmente no que se refere aos polióis. Assim, fontes alternativas que apresentem vantagens econômicas e ambientais devem ser pesquisadas[11].

Devido a esta grande massa gerada, a disposição final destes materiais também deve ser considerada, em razão de seu negativo impacto no meio ambiente. Embora parte do material polimérico utilizado possa ser reciclada, a maioria dos resíduos é descartada em lixões ou aterros. Entretanto, leis ambientais mais severas têm levado as indústria a procurarem alternativas. Uma destas alternativas é produzir materiais que apresentem possibilidade de biodegradação, como os que são produzidos a partir de material vegetal. Muitos são os exemplos de trabalhos na literatura que buscam produzir materiais poliméricos, entre eles poliuretânicos, a partir de reagentes de fontes renováveis[11].

Outro aspecto relevante na questão ambiental é a geração de rejeitos devido a atividades da indústria. Com o aumento da produção industrial, o acúmulo de resíduos provenientes dos processos produtivos, nas mais diversas áreas, tem se tornado um problema para a sociedade. Estes rejeitos são, na maioria dos casos, descartados em aterros, rios ou lagos, sem nenhum tratamento prévio, causando sérios problemas de poluição, afetando a vida de espécies animais e vegetais, além de causar outros grandes transtornos ao meio ambiente[11].

3.4 Poliuretanos Termoplásticos

O poliuretanos termoplásticos (TPU) foram desenvolvidos na década de 50 em alternativa aos termofixos. Apresentam comportamento térmico de termoplásticos com propriedades mecânicas que varia de termoplástico tenaz a elastômeros de alto desempenho [10]. São polímeros versáteis que permitem que suas propriedades possam ser controlada por alteração das composições de segmentos macios e duros e suas morfologias estruturais[4]. Embora representem menos de 6 % do total de produtos de poliuretanos produzidos TPUs vem experimentado uma alta das taxas de crescimento no segmento de mercado devido à sua combinação única de propriedades, tais como facilidade de processabilidade, alta resistência à abrasão e alta elasticidade [4].

A configuração da estrutura segmentada do polímero depende procedimento de síntese (tempo de reação, temperatura, etc.) da massa molar e da natureza dos segmentos flexíveis, da razão entre os segmentos rígidos e flexíveis, entre outros. A síntese do poliuretanos termoplástico pode ser realiza da tanto de maneira contínua ou por batelada, em uma extrusora ou câmara de mistura, respectivamente [10].

Poliuretanos termoplásticos podem ser produzidos pela reação entre diisocianatos e dióis, os diisocianatos mais comuns na síntese do poliuretano são moléculas do tipo aromático ou alifático. Alguns dos mais importantes são: TDI diisocianato de tolueno, (mistura de 2,4- e 2,6-diisocianato de tolueno) e MDI diisocianato de metano (4,4'-diisocianato de difenilmetano). Os dióis podem ser do tipo poli(éster) ou poli(éter) nesta reação de polimerização, são acrescentados também um extensor de cadeia como o 1,4-butanodiol. O diol de cadeia longa forma o segmento flexível e o diisocianato e o extensor de cadeia formam o segmento rígido[10].

TPUs contém segmentos rígidos e segmentos flexíveis emaranhados que podem ser fundidos sem rompimento das ligações primárias dos grupos uretanos que apresenta em comum às ligações éster e amida. São constituídos de cadeias principalmente linear com massa molar variando de 15.000 g/mol para 40.000 g/mol e apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo de 0 °C. A massa molar do mero pode varia na ordem de 800 g/mol a 2500 g/mol[10].

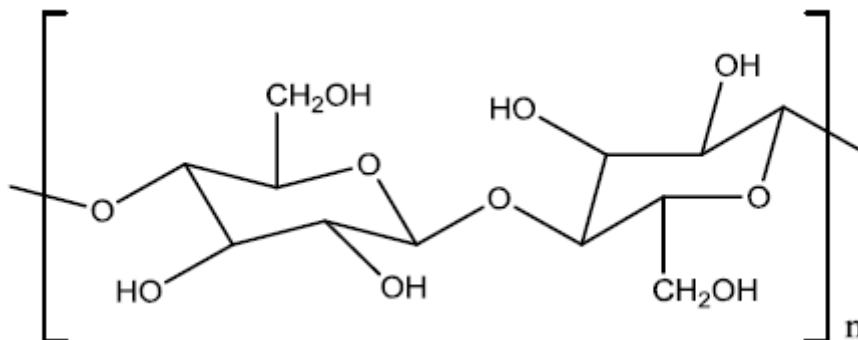
Os aditivos incorporados aos TPUs geralmente são desmoldantes com proporção em massa entre 0,1 % a 2 %. Pertencem à classe dos derivados de ácidos graxos como os ésteres e amidas, dos polímeros fluorados ou silicones[10].

Os TPUs são higroscópicos e necessitam de um armazenamento correto. Para ser processado o material deve apresentar baixo teor de umidade nos grânulos, deve ser menor que 0,02 %. Recomenda-se utilizar processo de secagem em estufa com circulação de ar na temperatura entre 100 °C a 110 °C por 3 horas a 4 horas[10].

3.5 Celulose

A celulose é um polímero natural, biodegradável, abundante em nosso planeta e o principal constituinte da biomassa. Ela também pode ser encontrada em algas e bactérias. Sua unidade básica de repetição é constituída por duas moléculas de D-glicose, um dímero, também denominado celobiose mostrado na Figura 3. O *Acetobacter xylinum* é a única espécie de microrganismo capaz de produzir celulose em quantidades comerciais[2].

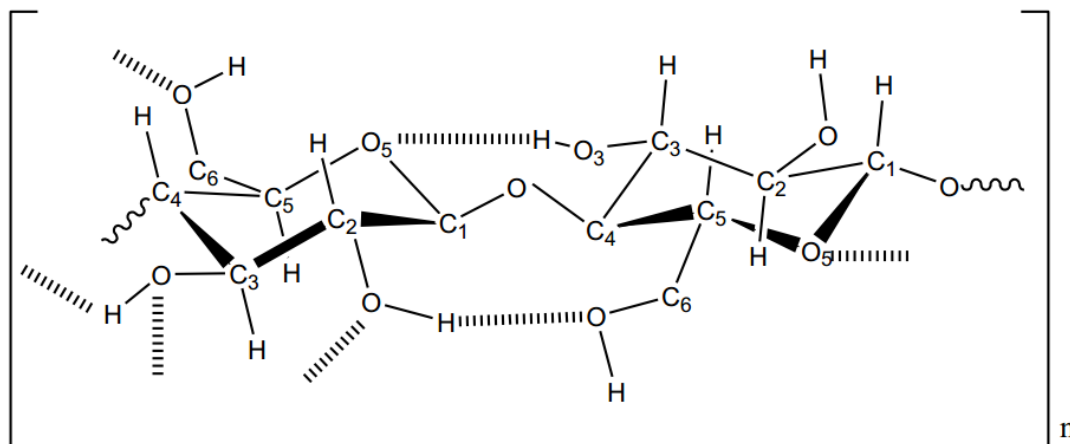
Figura 3 - Estrutura básica de repetição da celulose (celobiose).



Fonte: Souza, D. [2].

A sua estrutura polimérica apresenta grupos hidroxila que formam interações de hidrogênio intramoleculares, o que dá a rigidez das cadeias unitárias, e também as interações intermoleculares que formam as fibras vegetais. As interações intermoleculares e intramoleculares entre as cadeias de celobiose estão demonstrada na Figura 4.

Figura 4 - Representação das interações intermoleculares e intramoleculares entre as cadeias de celobiose.



Fonte: Souza, D. [2].

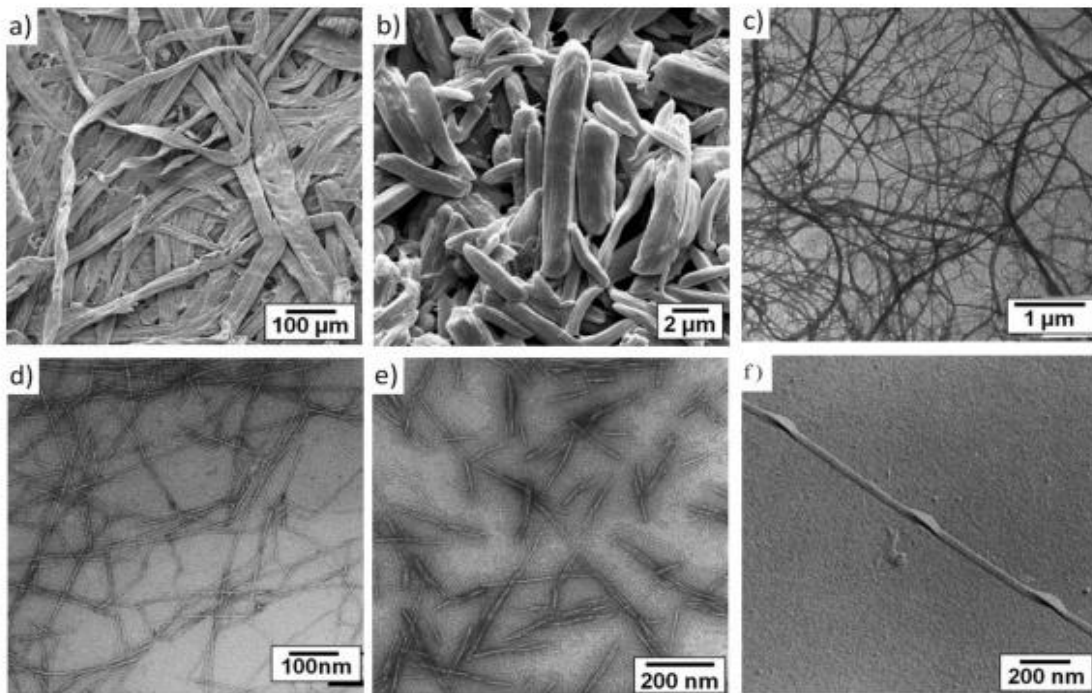
As fibras vegetais são compósitos formados por fibrilas de celulose que ficam unidas por uma matriz de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como uma barreira natural à degradação de microorganismos e proteção mecânica. Na natureza encontramos a celulose na forma de fibras vegetais, e não como uma molécula isolada. 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[2].

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 macrofibrilas que podem apresentar 0,5 micrômetros de largura e 4 micrômetros de comprimento[2].

Na celulose produzida por bactérias *Acetobacter xylinum* são bactérias gran negativas, aeróbia, que excretam fibrilas de celulose, denominadas de biocelulose. A porção sólida da biocelulose é menor que 1 % mas é livre de hemicelulose e lignina. Na celulose 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. 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% [2]. A origem da celulose, a biossíntese e o método utilizado para

a extração podem influenciar as características estruturais das partículas conforme mostrado na Figura 5 [13].

Figura 5–Microscopia eletrônica de transmissão e varredura 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.

Fonte: Souza, D. [2].

3.6 Nanocristais de celulose (NCC)

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. A dimensão dos NCC se encontra, na maior parte das vezes, entre 4 nm a 6 nm de espessura e entre 100 nm a 200 nm de comprimento[2].

Ranby^[14] e colaboradores (1951) publicaram o primeiro trabalho publicado 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^[17] cuja descoberta é registrada em patente em 1961. 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[2].

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[2].

O potencial de reforço de nanocelulose tem sido explorado, não só devido à sua sustentabilidade e confiabilidade, mas ainda devido às suas propriedades mecânicas individuais virtuosas, como alta resistência específica e módulo, e o potencial de manter a transparência nos materiais nanocompósitos[4].

3.7 Compósitos

Materiais compósitos podem ser definidos como materiais formados por dois ou mais componentes com distintas composições, estruturas e propriedades e que são separados por uma interface. Este conceito é sem dúvida muito amplo e pode incluir um grande número de materiais não usualmente chamados de compósitos, como ligas metálicas e outros. Embora uma definição rígida de compósitos não seja comumente aplicada, muitas vezes se considera um sistema constituído de materiais, que mantêm suas características iniciais durante o processamento. O objetivo principal de produzir compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários. Dessa forma, compósitos com finalidades biomédicas, estruturais, elétricas, optoeletrônicas, químicas e outras são facilmente encontradas em modernos dispositivos e sistemas[8].

Durante os últimos 20 anos, um substancial desenvolvimento de compósitos para aplicações estruturais foi observado. A principal motivação desta grande evolução foi a possibilidade de se produzir compósitos com altas propriedades mecânicas e baixas densidades que potencialmente poderia substituir materiais usualmente utilizados como o aço e a madeira. A combinação de polímero de alto desempenho (que são usualmente fáceis de fabricar e de custo baixo) com fibras cerâmicas ou poliméricas com alto módulo de

elasticidades e resistência mecânica permitiu a produção de novos compósitos com um grupo de propriedades específicas superiores ao aço, alumínio e outros[8].

Os compósitos apresentam vários tipos de classificação, uma delas é em termos de morfologia de seus agentes de reforço: particulados, fibras e laminados.

Compósitos particulados: Este tipo de compósito é resultante da introdução de componentes que não apresentam uma razão entre sua maior ou menor dimensão (“*aspecto ratio*” ou “relação de forma”) muito pronunciada. Em compósitos de matriz polimérica, partículas, também chamadas de agentes de preenchimento (ou “*fillers*”), são adicionadas para ampliar a rigidez do material (módulo de elasticidade), reduzir custo e modificar propriedades térmicas e elétricas, entre outras[8]. Na maioria das vezes a introdução de partículas não leva a um aumento substancial da resistência mecânica da matriz [13].

Nos materiais compósitos a interface entre a matriz e a fase dispersa é a superfície de ligação com descontinuidade de composição, é de fundamental importância no controle das suas propriedades. Em geral, a interface é uma região essencialmente bidimensional, através da qual variam alguns parâmetros dos materiais presentes no compósito, tais como a concentração, a estrutura cristalina e a densidade [12].

Existe publicado 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[2].

Para produzir nanocompósitos de NCC com boas propriedades é necessária a dispersão efetiva das nanopartículas na matriz polimérica. A alta polaridade dos NCC e o seu caráter hidrofílico provocam incompatibilidade com polímeros hidrofóbicos. 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[2].

Na literatura sintetizaram PU a base de poli (tetrametileno glicol), na presença de NCC [18]. 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[2].

3.8 Extrusoras

A utilização de extrusoras para processamento de materiais é uma técnica importante e pode-se dizer que quase todos os termoplásticos são extrudados antes de serem submetidos à outra técnica. Antes de serem vendidos os pellets são extrudados e a técnica de peletização é um processo de extrusão. A extrusão se divide em vários tipos a depender do produto a ser produzido e sua faixa de massa molar [19].

O processo de extrusão é contínuo, em que um parafuso sem fim (rosca) gira dentro de um cilindro, o qual possui várias resistências elétricas. A maior parte o calor gerado é devido ao cisalhamento do polímero com o equipamento. O polímero alimentado no funil de alimentação é transportado, comprimido, fundido, pressurizado, tudo isso, dentro da extrusora, e forçado por uma matriz que dará o formato desejado, que pode ou não ser o final, pois podem ter outras etapas. Em seguida o polímero é resfriado e destinado às outras etapas, caso existam [19].

Para o processamento dos TPUs podem ser usadas as extrusoras com rosca selada. Não é recomendada a utilização de roscas com alta taxa de compressão e com pequena zona de compressão. A mistura dos pellets dentro da extrusora deve permitir altas taxas de cisalhamento. A velocidade da rosca para extrusão não deve ser demasiadamente alta, para evitar a degradação do material no processamento[10].

Como encontrado na literatura em outros trabalhos que utilizam poliuretanos termoplásticos [10] e conforme dados do fabricante como a empresa Delmac do Brasil Ltda bons resultados no processamento do material, é dado com taxa de compressão de 1:2,5 a 1:3,5 e roscas com relação de comprimento e diâmetro de 18 a 25 e a pressão durante o processamento depende da extensão da saída, da seção reta e da temperatura de fusão. Neste caso os parâmetros descritos são geralmente utilizados em extrusoras profissionais sendo que a extrusora utilizada neste trabalho é de escala laboratorial[10].

As extrusoras do tipo monorosca apresentam o seu custo menor e o transporte deste tipo de extrusora é baseado no arraste (*drag-flow*), o que acarreta pequenas variações na viscosidade[3].

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Foi utilizado como matriz o TPU Delthane®, fornecido pela Delmac do Brasil Ltda. Os nanocristais de celulose foram obtidos e fornecidos pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia-MG como uma dispersão aquosa na concentração de 12 g.L^{-1} . O procedimento detalhado no qual os nanocristais foram produzidos não foi abordado por não fazer parte do escopo deste trabalho. O ácido esteárico 95% utilizado foi adquirido pela Sigma-Aldrich.

4.2 Preparações dos compósitos processados na extrusora.

A dispersão das nanopartículas foi submetida a um processo de secagem por liofilização utilizando o equipamento Liofilizador Liobras K105 durante 96 h obtendo ao final do processo o material no estado sólido.

Os pellets de Poliuretanos termoplásticos Delthane® foram previamente dispostos em bandejas e secos em estufa de convecção Thoth modelo Th-510-100 por 4 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ de modo a evitar qualquer influência de umidade presente.

Os compósitos foram formulados com 1 % e 0,25 % em massa de NCC. Os NCC no estado sólido foram dispersa manualmente nos pellets de poliuretanos antes do processamento. Na composição de 0,25 % também foi adicionado o surfactante ácido esteárico na proporção de 1 % para melhorar a dispersão das nanopartículas.

A mistura foi então processada pelo método de extrusão de termoplásticos em extrusora monorosca Extrusora de laboratório Thermo Scientific modelo HAAKE PolyLab QC. Os parâmetros adotados na extrusora foram: temperatura nas quatro zonas da extrusora foi de $190 \text{ }^\circ\text{C}$ e rotação a rosca de 20 rpm [4].

O material tal qual recebido e os compósitos processados foram caracterizados em forma de grânulos e as amostras analisadas estão descritas na Tabela 1. Também foi analisado comparativamente o TPU extrudado com os mesmos parâmetros adotados na obtenção do compósito.

Tabela 1: Organização das amostras quanto à composição e nomenclatura

Amostra	Preparação	Código	Composição
Poliuretanos	–	PU-Pellets	100%PU
Poliuretanos	Extrusora	PU	100%PU
Nanocelulose	–	NCC	100% NCC
Compósito	Extrusora	PU-NCC0.25	98,75% PU 0,25%NCC AcE 1%
Compósito	Extrusora	PU-NCC1	99% PU 1%NCC

Fonte: Próprio autor.

4.3 Caracterizações dos materiais

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV-FT)

Os espectros de infravermelho foram coletados no equipamento SHIMADZU FTIR IR-PRESTIGE-21. As medidas foram efetuadas utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR). Cada espectro resultou de 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , analisadas com células para sólidos, por transmitância na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

4.3.2 Difração de raio X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 4° a 70° , velocidade de varredura de 1°min^{-1} e resolução de $0,02^\circ$. O aparelho utilizado foi um Difratorômetro de raios X SHIMADZU XRD-7000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$). Para esta análise, todas as amostras foram secas e utilizadas em forma de grânulos. O índice de cristalinidade relativo (ICr) dos materiais foi determinado pelo método de Segal, [2] como mostrado na Equação (1):

$$\text{ICr} = [(I_{002} - I_{\text{am}})/I_{002}] \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

O índice de cristalinidade é feito pelo método da medida da área da intensidade da reflexão e expressa o grau relativo de cristalinidade (ICr). A área da intensidade da reflexão do plano $[I_{002}]$ ($2\theta = 22,8^\circ$) é medida retirando a contribuição da área da parte amorfa $[I_{\text{am}}]$, na região de 2θ em 18° [13].

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

A Termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA) foram obtidas no equipamento modelo TGA-50 SHIMADZU. As amostras foram submetidas às seguintes condições operacionais: cadinho de alumina, utilizado fluxo de nitrogênio a $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e programa de aquecimento de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Calorimetria diferencial de varredura (DSC) as curvas foram obtidas no equipamento DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER para DSC-60H. As amostras foram submetidas a uma variação da temperatura entre $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma temperatura máxima de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ sem apagar a memória térmica do polímero e com um tempo de rampa de $15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com fluxo de nitrogênio de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura serão produzidas no equipamento, Microscópio Eletrônico de Varredura SHIMADZU - SSX-550 SUPERSCAN. As amostras foram preparadas com revestimento de ouro de 2 nm usando Metalizadora (QuickCoater) – Sanyu Electron. Foi realizada a medida na superfície dos materiais.

4.3.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de AFM foram realizadas com um equipamento SHIMADZU SPM-9600. Foram obtidas à temperatura ambiente no modo dinâmico (ou não contato), com uma velocidade de varredura de 1 Hz, utilizando ponteiros de Si com um raio de curvatura inferior a 10 nm e uma constante elástica de $42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$.

Os diâmetros dos nanocristais foram determinados utilizando o software VectorScan (software próprio do equipamento). Para eliminar o efeito de convolução entre a ponta da sonda e as nanopartículas os diâmetros dos nanocristais foram estimados medindo as suas alturas, logo se assumiu que os NCC possuíam formato cilíndrico [13].

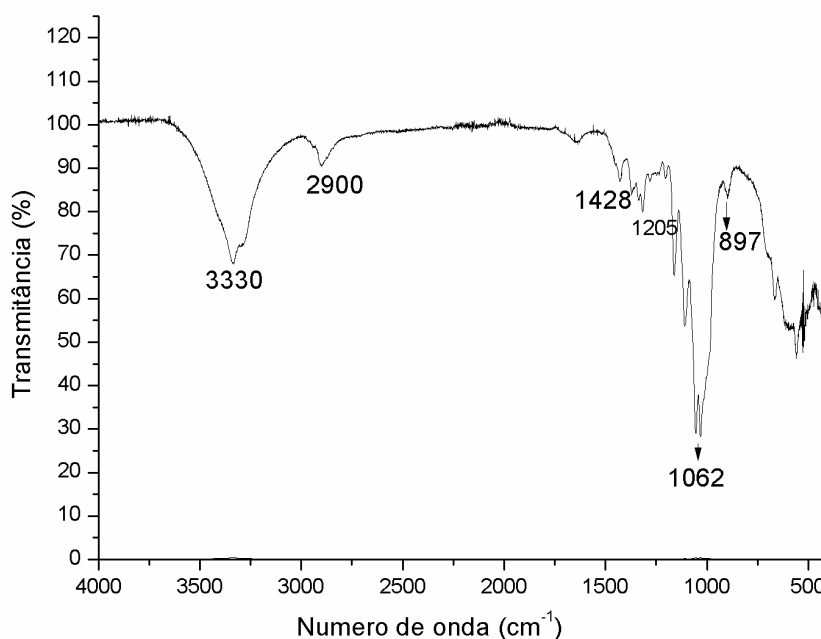
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações dos Nanocristais de celulose (NCC)

5.1.1 Caracterização Estrutural dos NCC

O espectro de infravermelho obtido para o NCC é mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Espectro de infravermelho dos NCC



Fonte: Próprio autor.

Na análise foram observadas as bandas em 1061 cm^{-1} associada com os estiramentos C-O, em 897 cm^{-1} associados o estiramento COC na ligação envolvendo C_5 e C_6 , em torno de 1200 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} são atribuídos à estrutura sacarídea. As bandas em 3330 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} e 1428 cm^{-1} referentes ao estiramento dos grupos O-H, C-H e deformação dos grupos metila (CH_2) respectivamente. A vibração em 1205 cm^{-1} esta relacionado com a vibração S=O devido à esterificação da celulose. Tais absorções são características da nanocelulose[2] [13].

São mostradas na Tabela 2 as principais frequências vibracionais previstas para a estrutura molecular dos NCC. É mostrada na Figura 4 a indicação dos carbonos da estrutura molecular da celulose que será referência para as atribuições na Tabela 2.

Tabela 2: Principais freqüências vibracionais dos NCC

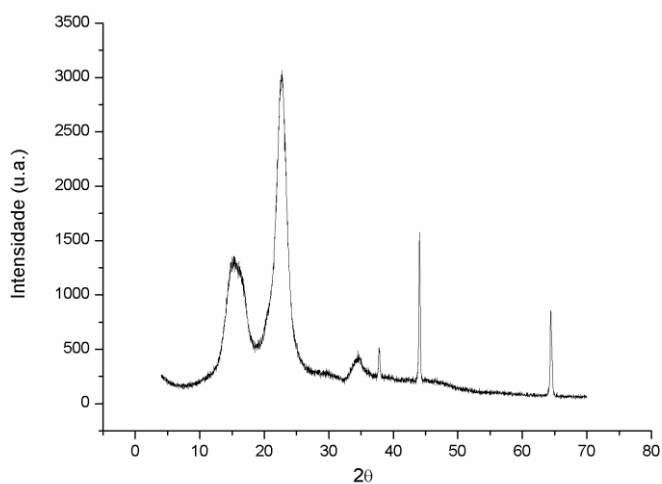
Freqüência absorção/cm ⁻¹	
NCC	Associada a
3330	ν OH
2900	ν CH
1428	δ CH ₂ simétrica em C6
1372	δ C-H
1306	δ CH ₂ em C6
1287	δ C-H
1205	δ COH no plano no C6
1165	ν COH no plano no C6
1025	ν COC no C6
897	ν COC na ligação β (1-4), ν COC

ν : estiramento. δ : deformação

Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Grau de Cristalinidade

O difratograma de raios X para o NCC é mostrado na Figura 7.

Figura 7– Difratograma de raio X para dos NCC

Fonte: Próprio autor.

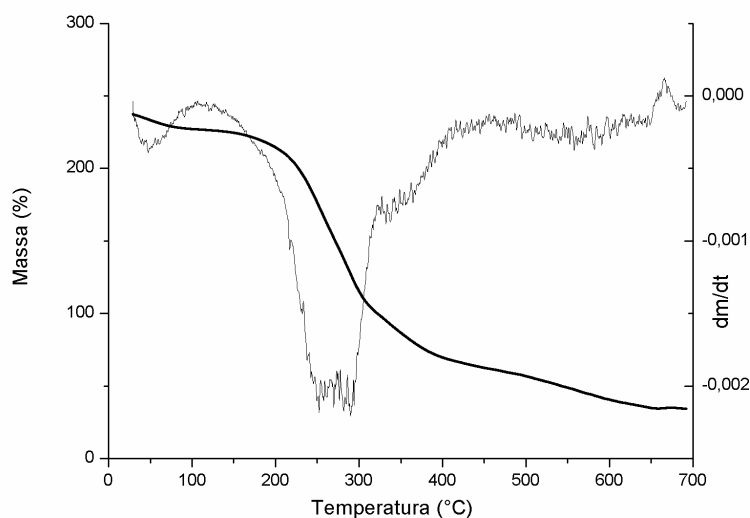
Observa-se no difratograma um padrão de reflexões que é característico de materiais semicristalinos apresentando reflexões cristalinas e um halo amorfo entre $12,50^\circ$ - $18,75^\circ$. As reflexões características da celulose são 15° [1-10], 17° [110], $22,5^\circ$ [002] e $34,5^\circ$ [004] [2] [13]. A partir dos difratogramas de raios X foi calculado o índice de cristalinidade relativo ICr e o valor encontrado foi de 78,95%.

O difratograma dos NCC apresenta reflexões mais estreitas e mais nítidas em comparação com o difratograma da celulose [13].

5.1.3 Propriedades Térmicas

As curvas de TG e DTG obtidas para os NCC são mostradas na Figura 8.

Figura 8– Curva Termogravimétrica TG e DTG da amostra de NCC



Fonte: Próprio autor.

Observa-se perda de massa em três estágios. O primeiro estágio, temperatura entre 30°C e 150°C está relacionado à evaporação da água adsorvida dos materiais ou composto de baixo peso molecular [13], onde houve perda de massa de 5,7 %.

O segundo evento, que se inicia na temperatura de 170°C e termina em 355°C , com inflexão da curva em 270°C , ao processo de degradação da celulose, onde houve perda de massa de 58,21 %. Engloba vários processos simultâneos: como a despolimerização, a

desidratação e decomposição das unidades glicosídicas. Devido à incorporação de grupos sulfatos na superfície da celulose dos NCC no processo de obtenção por hidrólise ácida está incorporação exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica [13].

O terceiro estágio pode ser verificado a temperatura acima 423 °C, a perda de massa de foi de 20,96 % pode atribuir à oxidação e a quebra dos resíduos carbonizados para formação de produtos gasosos de baixo peso molecular [13]. O resíduo final carbonizado foi de 15,11 %.

Tabela 3: Dados termográficos dos NCC

AMOSTRA	Evento 1 Evaporação de água			Evento 2 Degradação térmica da celulose			Evento 3 Degradação de resíduos carbônicos		
	T _{onset} / °C	T _{endst} / °C	T _{máx} / °C	T _{onset} / °C	T _{endset} / °C	T _{máx} / °C	T _{onset} / °C	T _{endset} / °C	T _{máx} / °C
NCC	30	150	46	170	354	270	423	554	518

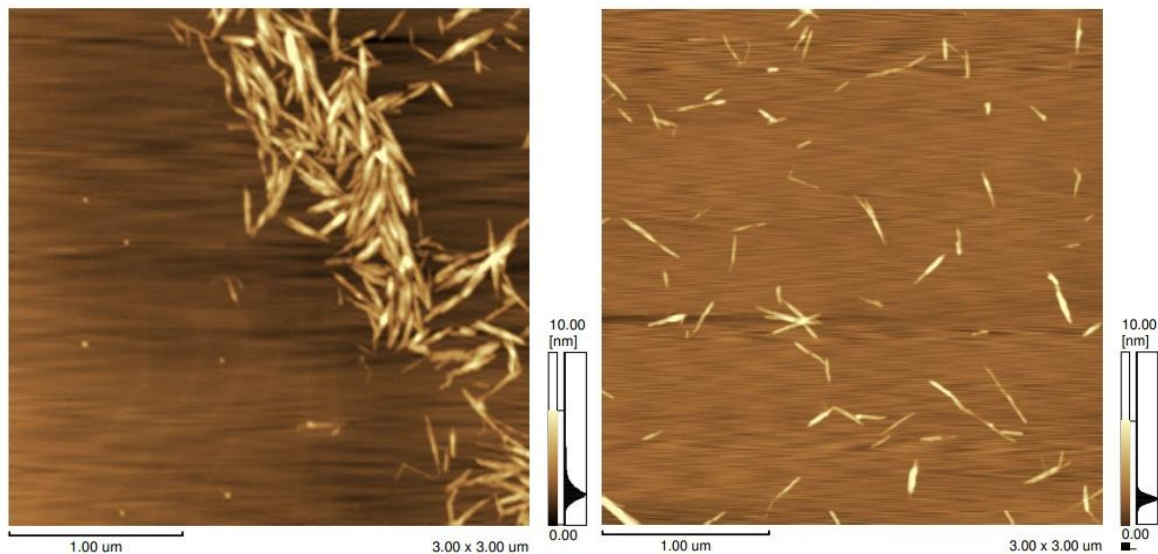
T_{onset}: temperatura inicial de degradação. T_{endset}: temperatura final de degradação.

T_{máx}: temperatura de velocidade de perda de massa.

5.1.4 Propriedades Morfológicas

As medições de AFM das nanopartículas de celulose são mostradas na Figura 9.

Figura 9– Imagens de AFM dos NCC

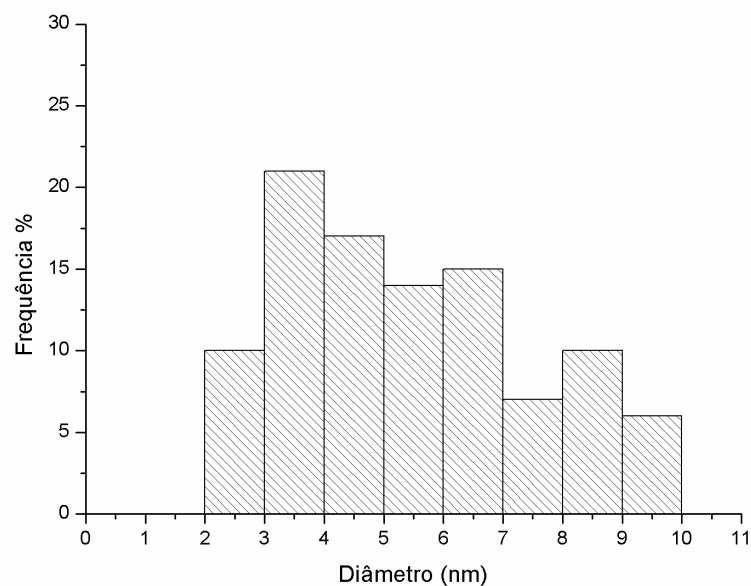


Fonte: Próprio autor.

A preparação da amostra para AFM também pode conduzir a nanocristais agregados nas suas imagens, porém a observação das imagens permite o discernimento dos NCC individuais das estruturas aglomeradas por meio de perfis de altura transversais[13].

As imagens apresentam nanopartículas com formato acicular e o diâmetro médio para os NCC determinado por AFM foi de $5,45 \text{ nm} \pm 0,36 \text{ nm}$ a razão de aspecto foi de 34,7 nm. É mostrado na Figura 10 o histograma correspondente às medidas de diâmetro (nm) por frequência (%). As características de tamanho dos nanocristais com as interações entre os grupos superficiais promovem a tendência à agregação devido às interações intramoleculares.

Figura 10– Distribuição das dimensões de Diâmetro (D) NCC obtidas através das imagens de AFM.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se pelo histograma que os diâmetros dos NCC variam entre 2 nm e 10 nm. Mas as maiores contribuições para se obter o valor médio são as frequências para valores de diâmetro dos NCC de 21 % para diâmetros entre 3 nm e 4 nm e 18 % para diâmetros entre 4 nm e 5 nm.

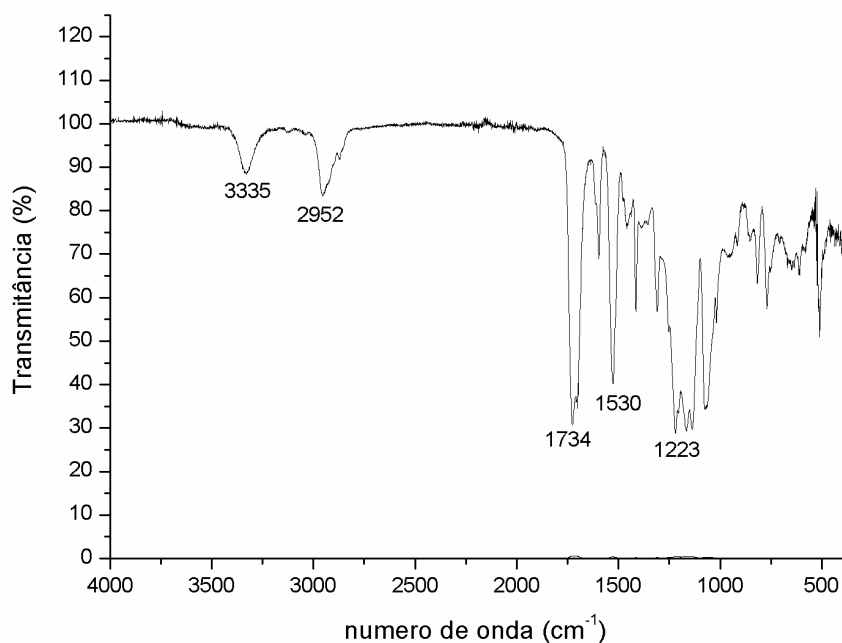
5.2 Caracterizações dos pellets de Poliuretano termoplásticos (TPUs)

5.2.1 Caracterização Estrutural do PU

O espectro resultante do poliuretano termoplástico Delthane® é mostrado na Figura 11. A banda referente ao número de onda 3335 cm^{-1} é característico de absorção do estiramento N-H que provém de moléculas que contém em sua estrutura química isocianatos aromáticos. Outra banda que pode ser observada no espectro é banda de estiramento aguda e de intensidade média a 2952 cm^{-1} C-H já a banda de intensidade muito forte em 1734 cm^{-1} é característico dos espectros de poliuretano a base de poli(éster) caracteriza uma banda de estiramento de C=O [10].

O número de onda 1530 cm^{-1} do espectro é uma banda de formato aguda e de alta intensidade que sugere a deformação angular de segmentos NH de moléculas de amida secundária, característico de poliuretanos[10]. Já a banda de alta intensidade do espectro em 1223 cm^{-1} de formato agudo e largo pode ser atribuída a um estiramento do segmento C-C(=O)-O que é característico de poliuretanos produzidos por moléculas a base de éster [10].

Figura 11– Espectro de infravermelho do TPU.



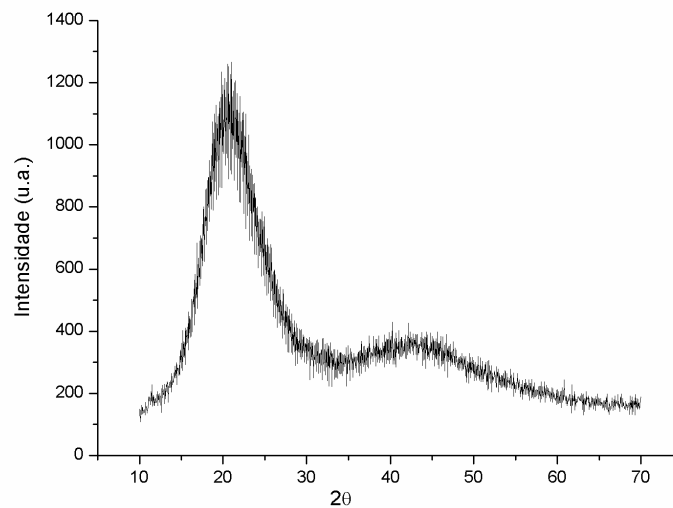
Fonte: Próprio autor.

O TPU é um material composto por isocianato aromático que é um monômero responsável pelos segmentos rígidos do poliuretano termoplástico e o poliálcool e a base de poli(éster) monômero responsável pelos segmentos flexíveis.

5.2.2 Grau de Cristalinidade

O difratograma de raio X do TPU foi obtido em forma de filme, é mostrado na Figura 12.

Figura 12– Difratograma de raio X do TPU



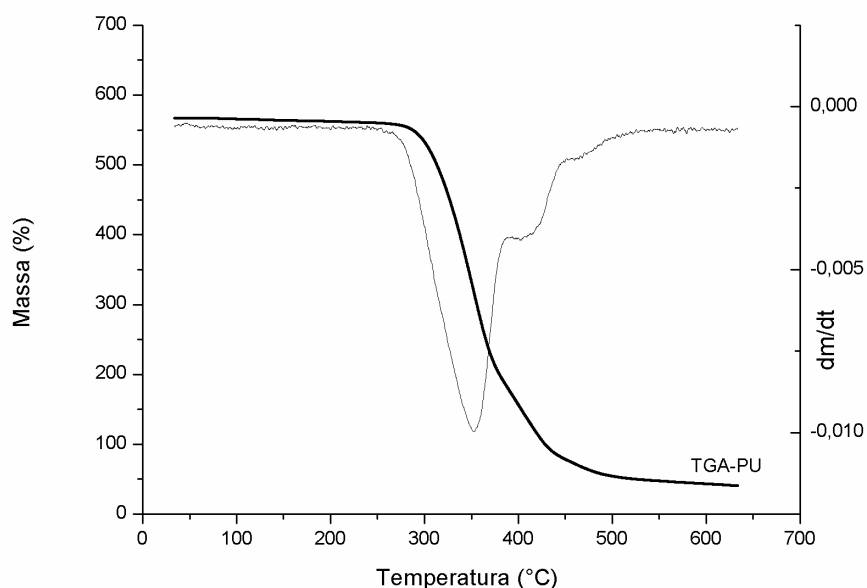
Fonte: Próprio autor.

Os poliuretanos em geral são amorfos [2]. Podemos observar que a principal reflexão é alargada mais é um pouco cristalina do poliuretano Delthane® e pode ser observada em $2\theta = 20^\circ$ esta reflexão é característica de poliuretanos [3].

5.2.3 Propriedades Térmicas

O termograma do TPU é mostrado na Figura 13.

Figura 13– Curvas termogravimétricas TG e DTG do TPU



Fonte: Próprio autor.

A curva termogravimétrica e DTG que representa os resultados de perda de massa e da derivada de perda do TPU puro. Estimar um mecanismo de degradação para os poliuretanos é complexo, pois pode se formar uma grande variedade de produtos desta degradação térmica. Em geral estes polímeros termoplásticos não possuem degradação térmica muito alta o grupo uretano, por exemplo, começa a se degradar em torno de 150 °C a 250 °C [2]. Dois estágios de perda de massa são observados para a amostra de TPU. O primeiro estágio de perda de massa começa em 263 °C e esta associada com os seguimentos rígidos e porcentagem de perda foi de 69,70 % este estágio a perda é mais significativa. Na segunda perda de massa ocorre à temperatura de 352 °C com perda de massa de 23,07 % que está associada à degradação dos segmentos flexíveis. O resíduo do material foi 7,23 % em massa, pode estar associado a metais que estão presentes nos aditivos aplicados na síntese dos poliuretanos. É mostrado na Tabela 4 informações sobre a curva TG e DTG do poliuretano.

Tabela 4: Dados termográficos do TPU

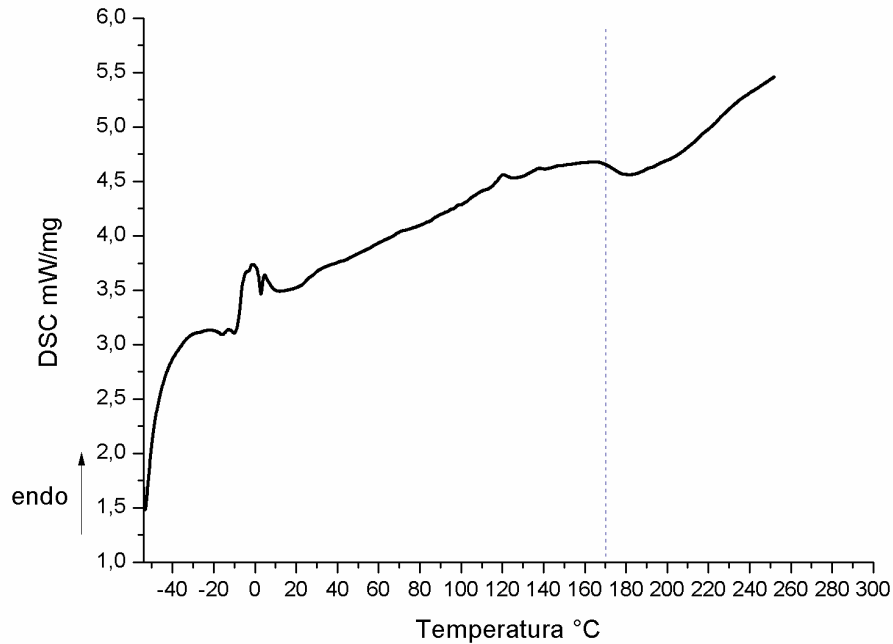
Amostra	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{endset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{máx}}/^{\circ}\text{C}$
PU	263	529	352

T_{onset} : Temperatura inicial de degradação. T_{endset} : Temperatura final de degradação.

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

A análise de DSC da amostra de poliuretano termoplástico é mostrado na Figura 14.

Figura 14– Curva de DSC do TPU



Fonte: Próprio autor.

A análise da curva de DSC observa-se (entre 160 °C a 220 °C) a temperatura acima de 170 °C é referente à temperatura de fusão dos cristais (T_m). Esta temperatura é importante para utilizar como parâmetro de processamento na extrusora.

O TPU puro deveria apresentar no seu termograma quatro estágios que estão relacionados com a temperatura de transição vítrea (T_g) do material da fase flexível (aproximadamente -39 °C) e da fase rígida (entre 105 °C a 140 °C) além da interação de curto alcance entre os cristalitos da fase rígida entre fase flexível e rígida que estão localizadas (entre 55 °C a 75 °C) [10].

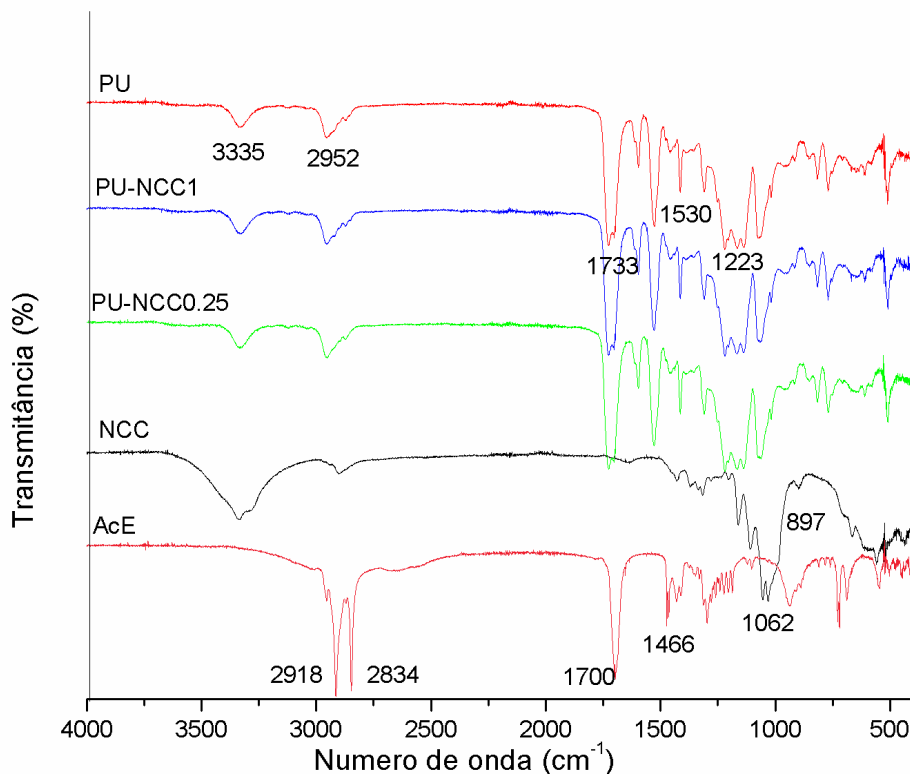
Observa-se pela curva que a amostra de TPU por ser higroscópica influenciou no resultado não sendo perceptível nas curvas para encontrar os valores de (T_g) do material.

5.3 Caracterizações dos nanocompósitos de TPU com NCC

5.3.1 Caracterização Estrutural

Os espectros de infravermelho dos compósitos e para as matérias primas obtidos são mostradas na Figura 15.

Figura 15– Espectros na região do infravermelho do PU, PU-NCC1, PU-NCC0.25, NCC, AcE



Fonte: Próprio autor.

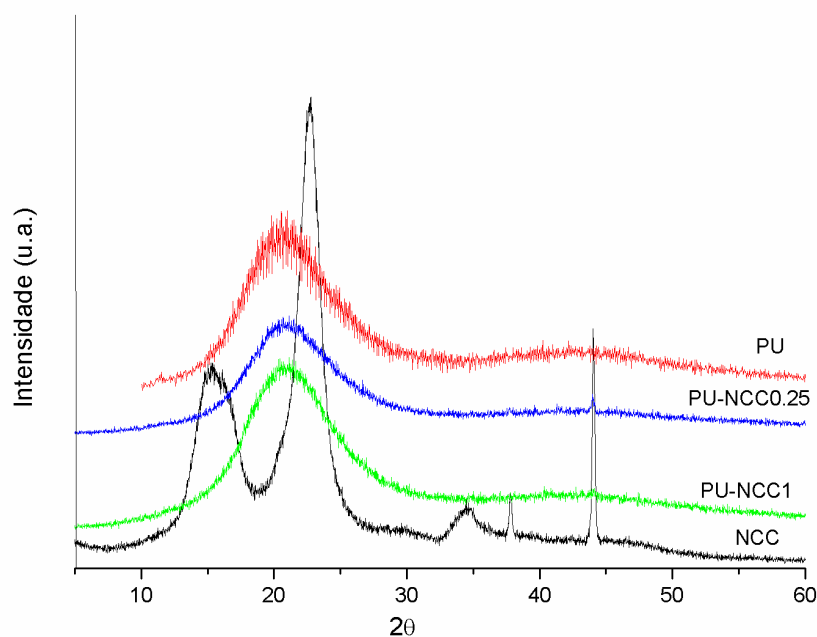
Observa-se no espectro do ácido esteárico as bandas de estiramento 2918 cm^{-1} e 2834 cm^{-1} referentes a vibrações assimétricas e simétricas do CH_2 a banda em 1700 cm^{-1} de estiramento da carbonila $\text{C}=\text{O}$ a banda de deformação angular de $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ na região de 1466 cm^{-1} [20] não foram evidenciados no espectro do compósito PU-NCC0.25 as bandas provenientes das estruturas dos NCC, principalmente as bandas em 1061 cm^{-1} e 897 cm^{-1} que estão associados com os estiramentos $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{H}$ e a banda em 1205 cm^{-1} que está relacionada com a vibração $\text{S}=\text{O}$ devido à esterificação da celulose não foram evidenciadas no compósito só foi encontrada as bandas do TPU que não deslocaram sugerindo a não interação entre a

matriz e os NCC. O TPU apresenta as bandas referentes ao número de onda 3335 cm^{-1} é característico de absorção do estiramento N-H, a banda de estiramento aguda referente C-H e de intensidade média a 2952 cm^{-1} [10]. O compósito PU-NCC1 não apresentou bandas referentes aos NCC somente as bandas do TPU e estas bandas não deslocaram principalmente a banda de intensidade muito forte em 1734 cm^{-1} caracterizadas como banda de estiramento de C=O que representa o deslocamento da carbonila no compósito, não deslocou isto indica que não houve interação da matriz polimérica com os NCC [10].

5.3.2 Grau de Cristalinidade

Os difratogramas de raio X dos compósitos e para os NCC obtidos são mostradas na Figura 16.

Figura 16– Difratogramas de raio X



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que possui reflexões, de base larga, em $2\theta = 20^\circ$ referente ao TPU. Observa-se que o material apresenta um grau de cristalinidade, porém com a incorporação de NCC não aumentou o grau de cristalinidade comparado com o PU processado.

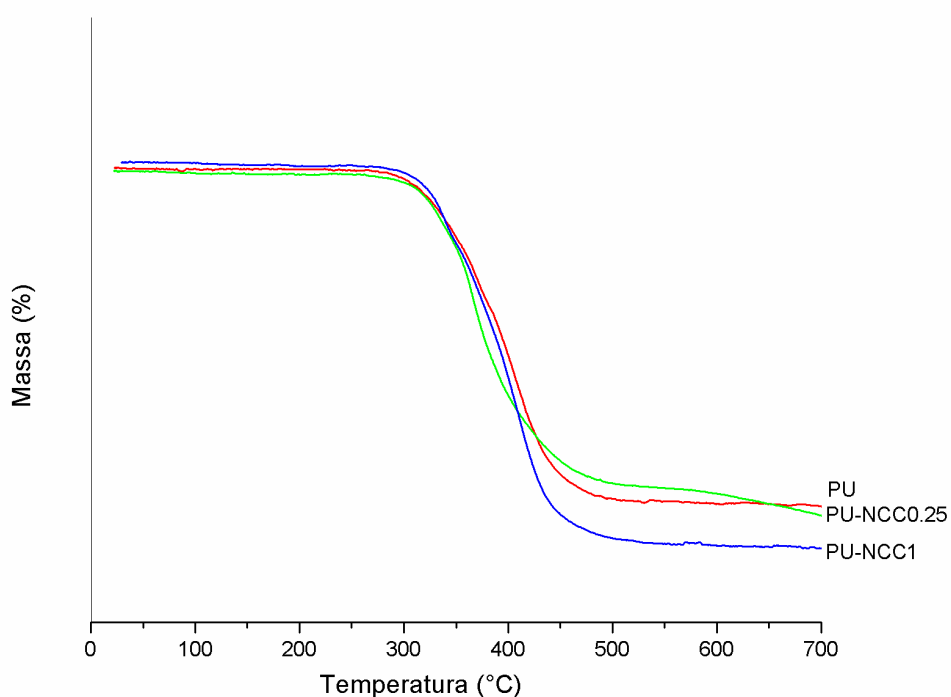
Encontra-se na literatura que a incorporação de cargas de NCC dispersas em matriz polimérica, são capazes de aumentar a cristalinidade do material. Mas depende de uma boa

dispersão carga matriz da quantidade de NCC incorporado, além da interação ou ligação química. [2].

5.3.3 Propriedades Térmicas

A análise térmica dos compósitos em comparação como o PU processado é mostrado na Figura 17.

Figura 17– Curvas termogravimétricas TG dos nanocompósitos e TPU



Fonte: Próprio autor.

A temperatura de início de degradação nos nanocompósitos sofreu alteração significativa comparada ao início de degradação do TPU puro, as temperaturas são mostradas na Tabela 6. O aumento da temperatura T_{onset} e da $T_{máx}$ é devido à medida que a concentração de NCC na amostra aumenta[2]. A inserção de NCC na matriz de TPU contribuiu para melhorar na resistência térmica dos compósitos.

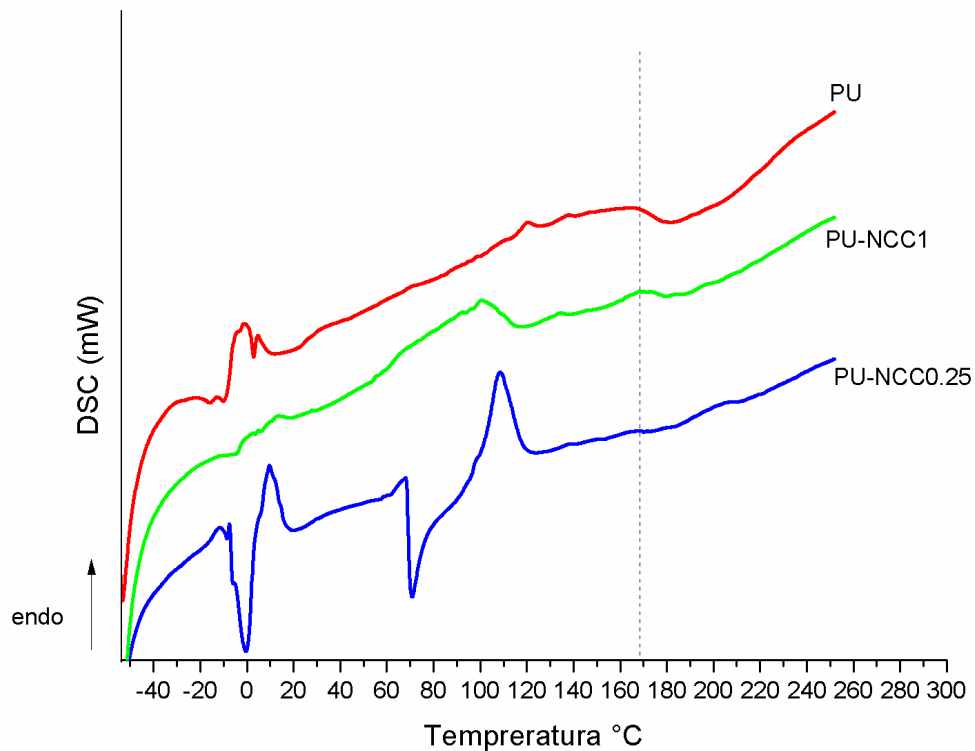
Tabela 5: Dados termográficos do TPU puro comparado com os nanocompósitos

Amostra	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{endset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{máx}}/^{\circ}\text{C}$
PU	257	518	353
PU-NCC0.25	288	549	365
PU-NCC1	291	548	410

T_{onset} : temperatura inicial de degradação. T_{endset} : temperatura final de degradação.

$T_{\text{máx}}$: temperatura de velocidade de perda de massa.

As análises de DSC dos compósitos comparada com o PU processado são mostrados na Figura 18.

Figura 18– Curvas DSC dos compósitos e TPU

Fonte: Próprio autor.

As análises das curvas de DSC observar se (entre 160 °C a 220 °C) a temperatura acima de 170 °C é referente à temperatura de fusão dos cristais (T_m) do TPU e para os

compósitos esta temperatura aumentou para PU-NCC1 temperatura de 180°C e PU-NCC0.25 para temperatura de 185 °C.

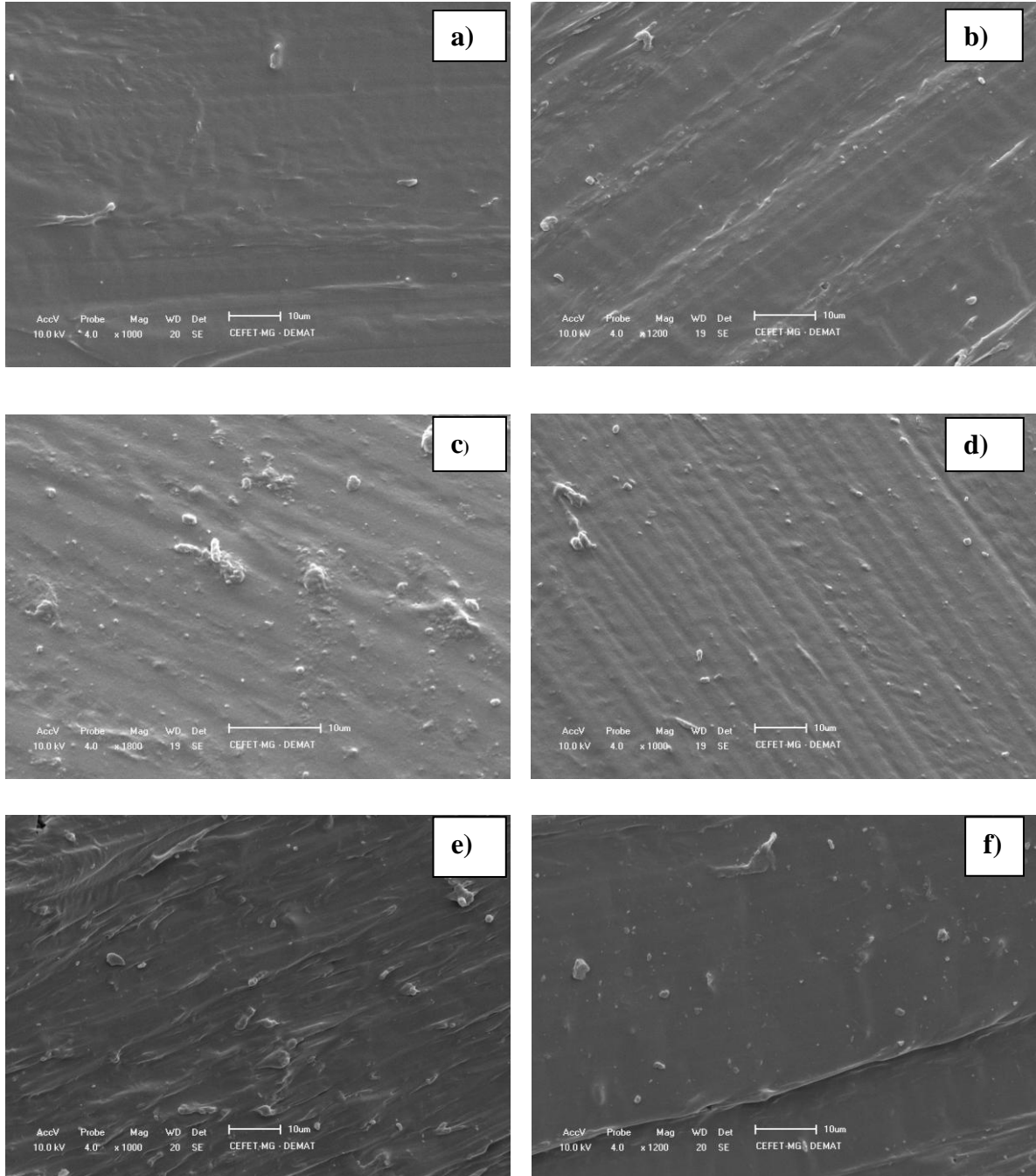
Devido às amostras serem higroscópicas não foram percebíveis nas curvas os valores de (Tg) das fases rígidas e flexíveis dos materiais.

5.3.4 Propriedades Morfológicas

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura na superfície das amostras para observar a textura e morfologia das amostras de TPU e os compósitos que são mostrados na Figura 19.

As superfícies apresentam texturas diferentes, o material PU puro apresenta textura homogênea. A mostra de PU-NCC0.25 apresenta uma textura menos homogênea é possível observar pontos de aglomerados de NCC. A amostra de PU-NCC1 apresenta uma textura menos homogênea comparada com TPU com pontos de NCC aglomerados.

Figura 19– Imagens de MEV das amostras PU puro em (a) (b), PU-NCC0.25 em (c) (d) e PU-NCC1 em (e) (f). Escala de 10µm(a) (b) (c) (d) (e) e (f).



Fonte: Próprio autor.

6 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos pode se concluir pela análise de AFM que os NCC apresentam formato acicular com diâmetro médio de $5,45 \text{ nm} \pm 0,36 \text{ nm}$, comprimento de $189,41 \text{ nm}$ e razão de aspecto de $34,69 \text{ nm}$. Com a análise da curva termogravimétrica observa-se que a degradação dos NCC começa em $170 \text{ }^\circ\text{C}$ o que na literatura encontra-se a degradação destes materiais com temperatura acima de $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

As absorções no espectro de infravermelho do PU-PELLETS, foi possível concluir que o material é composto por isocianato aromático que é um monômero responsável pelos segmentos rígidos do poliuretano termoplástico e o poliol e a base de poli(éster) monômero responsável pelos segmentos flexíveis.

Para os compósitos nos espectros de infravermelho pode ser observado que não houve deslocamento das bandas de absorção do TPU puro em relação aos compósitos o que podemos concluir que não houve a interação química entre a matriz polimérica e os NCC.

A partir das análises termogravimétricas pode-se observar que houve um aumento da resistência térmica através do aumento da temperatura T_{onset} e da $T_{\text{máx}}$ das amostras dos compósitos em comparação com PU processado.

Pela análise de difração de raio X dos compósitos observa-se que não houve diferença significativa na cristalinidade dos compósitos comparada com a matriz de TPU.

As análises de DSC dos compósitos foi possível verificar o aumento da temperatura de fusão T_m dos compósitos em relação à matriz.

As análises morfológica por MEV dos compósitos permitiu a observação de um material com textura homogênea para o TPU processado e a presença de pontos de aglomeração dos NCC nos compósitos.

O processamento do material via extrusora monorosca não foi eficiente, pois houve a degradação dos NCC evidenciado pelo aspecto visual pela coloração escura do compósito depois do processamento na extrusora. E pela curva termogravimetria dos NCC começar a se degradar a temperatura menor 170°C que a temperatura de processamento do compósito.

Não era esperado que os NCC apresentassem o início da temperatura de degradação a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ essa temperatura é mais baixa que a temperatura de fusão do TPU que é 190°C , isto pode ter interferido no processamento. Outro fator que contribuiu para o processamento não ser eficiente foi o preparo da mistura dos pellets com os NCC no estado sólido esta mistura foi realizada manualmente e a dispersão dos materiais não foi efetiva permanecendo pedaços não dispersos dos NCC na mistura a ser processada.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Baseando nos resultados obtidos podemos:

1. Estabelecer processamento do material com NCC com temperatura de degradação maiores usando NCC de outra fonte de celulose e outras condições de mistura na extrusora, podendo utilizar um misturador mecânico.
2. Realizar a análise de DSC das amostras para apagar a memória térmica do polímero e observar os valores da Tg dos segmentos flexíveis e rígidos.
3. Realizar ensaio de tração dos compósitos para verificar as propriedades mecânicas se foram melhoradas em comparação com a matriz de TPU.

REFERÊNCIA

1. MARCIA C. OELPECH, FERNANDA. M. B. C., PATRÍCIA. M. A. M., SILVIO O. S. M. **Síntese de Poliuretanos Anionômeros**. Polimeros, v. 96, p. 30-37, 1996.
2. SOUZA, D. R. S. **Preparação e caracterização de poliuretano à base de poli(ϵ -caprolactona) reforçado**. (2013).Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
3. FIORIO, R. **Síntese e caracterização de poliuretanos termoplástico contendo poss via extrusão**.(2011).Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
4. AMIN, K. N. M.; AMIRALIAN, N. et al **Scalable processing of thermoplastic polyurethane nanocomposites**.Chemical Engineering Journal, v.302, p. 406-416, 2016.
5. OKSMAN, K.; AITOMÄKI, Y et al. **Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing**. Composites, v. 83, p. 2-18, 2016.
6. SANTAMARIA-ECHART, A. et al **Two different incorporation routes of cellulose nanocrystals**.European Polymer, v. 76, n. , p. 99-109, 2016.
7. LIU, H.; CUI, S. et al **Properties of rosin-based waterborne polyurethanes/cellulose**. Carbohydrate Polymers, v. 96, p. 510-515, 2013.
8. MANSUR.S.H. R., O. L.; M.M., P. D; **Bio Materiais Fundamentos e Aplicações**. 1ª Edição. Rio de Janeiro: Cultura Médica, v. Unico, 2006.
9. OLIVEIRA, V. M. S. D. **Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos**. (2008).Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
10. LAZARETI, C. **Nanocompósitos de Poliuretanos Termoplástico com Argila Organofílica**.(2010).Tese, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2010.
11. SILVA, V. R. D. **Espumas Rígidas de Poliuretanos Baseadas em Óleos Vegetais Utilizando Rejeitos Industriais Inorgânicos como Carga e Retardante**.(2013). Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
12. SILVA, M. C. **Contribuição ao Estudo de Compósitos de Espuma Rígida de Poliuretanos Reforçada com Resíduo de Celulose**. (2008). Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
13. NETO, P.W.F. **Extração e Caracterização De Nanocristais de Celulose a partir de**

casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocomósitos poliméricos utilizando carbometilcelulose como matriz.(2011).Tese, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

14. RANBY, B. G. **Discuss. Faraday Soc**, 1951. 158.
15. RANBY, B. G.; RIBI, E. **Experientia** , 1950. 12.
16. RANBY, B. G. **Acta Chem. Scand.**, 1949. 649.
17. BATTISTA, O. A.; SMITH, P. A. **Ind. Eng. Chem**, 1962. 20.
18. PEI, A. H.; et al. **Strong Nanocomposite Reinforcement Effects in Polyurethane Elastomer with Low Volume Fraction of Cellulose Nanocrystals**. *Macromolecules*, v.44, p. 4422-4427,2011.
19. CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artiliber Editora Ltda, 2006.
20. ALMEIDA E.G.F. **Propriedades vibracionais dos ácidos esteárico e palmítico**. (2014). Tese, Universidade Federal Do Oeste Do Pará, Belém, 2014.
21. CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S/A, 2011.
22. HOOSHMAN.S; et al. **Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing**. *Composites: Part A*, Sweden, v.83 p.2-18, 2016.
23. NETO W.P.F.; MARIANO M.; SILVA. I. S. V. et al. **Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls**. *Carbohydrate Polymers*, V.153 p.143-152, 2016.