



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
DERIVADOS DE POLIURETANO WATERBORNE E
NANOCRISTAIS DE CELULOSE: INFLUÊNCIA DO
MÉTODO DE PREPARAÇÃO**

Júlia Rebuszi Sarcinelli Lopes

**Belo Horizonte-MG
2013**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
DERIVADOS DE POLIURETANO WATERBORNE E
NANOCRISTAIS DE CELULOSE: INFLUÊNCIA DO
MÉTODO DE PREPARAÇÃO**

Júlia Rebuzzi Sarcinelli Lopes

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof^a. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Banca Examinadora:

**Prof^a Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício
(orientadora)**

Prof^a Dra. Eliane Ayres

Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso

**Belo Horizonte-MG
2013**

AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde e por sempre me mostrar os melhores caminhos.

À minha família pela confiança, apoio e motivação ao longo de toda essa jornada.

Ao Pablo pelo amor, paciência e por sempre acreditar no meu potencial.

À Prof^a. Dr^a. Patrícia Santiago, pela orientação em grande parte da minha vida acadêmica, pela paciência, confiança e por ter me dado inspiração na última etapa do meu curso de graduação como Bacharel em Química Tecnológica.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Oréfice, por oferecer todos os recursos necessários para a execução desse trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Eliane Ayres, pela generosidade de ter me ensinado a fazer as sínteses dos poliuretanos. Sem a sua preciosa ajuda não seria possível concluir este trabalho.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM – Microscopia de força atômica

DMPA – Ácido dimetilol propiônico

FTIR – Espectroscopia de absorção na região de infravermelho com transformada de Fourier

HZ – Hidrato de hidrazina

IPDI – Diisocianato de isoforona

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NCC – Nanocristais de celulose

NCO - Isocianato

NCO/OH – Razão entre os segmentos rígidos (diisocianatos) e flexíveis (poliol)

PCL – Policaprolactona diol

PEG – Polietileno glicol

PPG – Polipropileno glicol

PU – Poliuretano

TEA - Trietilamina

TGA – Termogravimetria

WPU – Dispersão aquosa de poliuretano

WPU/NCC – Nanocompósito poliuretano/nanocristais de celulose com adição de NCC após a síntese

WPU/NCC-E – Nanocompósito poliuretano/nanocristais de celulose com adição de NCC na etapa de dispersão e extensão da cadeia polimérica.

WPU/NCC-P – Nanocompósito poliuretano/nanocristais de celulose com adição de NCC na etapa de polimerização

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1– Equação da reação de obtenção do uretano.....	3
Figura 2– Equação da reação de síntese de poliuretano.....	4
Figura 3– Esquema dos processos de degradação.....	10
Figura 4– Reação de hidrólise de poliuretanos formando amina e poliol... ..	11
Figura 5 - Estrutura de uma fibra vegetal.....	13
Figura 6 - Ilustração das regiões cristalinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas.....	14
Figura 7– Formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas e imagem de diferença de contraste de fase de microscopia de força atômica (AFM).....	15
Figura 8 - Montagem da síntese da dispersão aquosa do poliuretano.....	21
Figura 9 - Imagem do ensaio de degradação.....	23
Figura 10 - Representação esquemática da reação de polimerização do poliuretano.....	26
Figura 11 - Representação esquemática da reação de extensão de cadeia do poliuretano.....	27
Figura 12 - Filme de poliuretano puro.....	28
Figura 13 - Teste de degradação hidrolítica em solução tampão para os filmes de PU.....	28
Figura 14 - Teste de degradação hidrolítica em solução alcalina para os filmes de PU.....	30
Figura 15 - Espectros de FTIR para os filmes de poliuretano antes da degradação.....	31
Figura 16 - Espectros de FTIR para os filmes de poliuretano degradados em solução tampão.....	32
Figura 17 - Reação de hidrólise do grupo uretano.....	33
Figura 18 - Espectros de FTIR para os filmes de poliuretano degradados em solução alcalina.....	33
Figura 19 - Reação de hidrólise do grupo uretano em solução alcalina.....	34

Figura 20 – Curvas termogravimétricas para as amostras WPU, WPU/NCC-P, WPU/NCC-E e WPU/NCC.....	35
Figura 21 – Curvas de TG para os filmes de PU antes e depois da degradação por solução tampão.....	36
Figura 22– Curvas de TG para os filmes de PU antes e depois da degradação por solução alcalina.....	37
Figura 23 - Imagem de microscopia óptica dos filmes de PU antes da degradação.....	39
Figura 24 - Imagem de microscopia óptica dos filmes de PU após a degradação em solução tampão.....	40
Figura 25 - Imagem de microscopia óptica dos filmes de PU após a degradação em solução alcalina.....	41

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1– Matérias primas e respectivas condições da etapa de hidrólise na produção de nanocristais de celulose.....	16
Tabela 2 – Valores experimentais de % NCO livre.....	27
Tabela 3– Relação entre a temperatura de decomposição e a porcentagem de massa perdida das amostras não degradadas e degradadas em solução tampão e alcalina.....	38

RESUMO

ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE POLIURETANO WATERBORNE E NANOCRISTAIS DE CELULOSE: INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO

LOPES, J. R. S.; PATRÍCIO, P. S. O.

A partir de discussões atuais sobre química verde e desenvolvimento sustentável, vários materiais têm sido produzidos a partir de sínteses que não utilizam solventes orgânicos, tornando-os menos agressivos ao meio ambiente. Dessa forma, tem se tornado cada vez mais comum o desenvolvimento de filmes de poliuretano a partir de dispersões aquosas (*waterborne*). Além da utilização de compostos orgânicos voláteis durante a produção, outra preocupação ambiental relacionada com os poliuretanos é o fato de eles serem materiais que apresentam baixa degradabilidade, contribuindo para o acúmulo de materiais plásticos na natureza. O objetivo deste trabalho foi a investigação da variação da etapa de inclusão dos nanocristais de celulose na síntese de dispersões aquosas de poliuretanos na degradação hidrolítica dos filmes em soluções alcalina e tampão. A degradação dos nanocompósitos foi confirmada pelo acompanhamento da perda de massa pelo período máximo de 90 dias. Observou-se que os filmes mais degradados pelas soluções alcalinas e tampão foram aqueles em que a adição dos nanocristais de celulose ocorreu na etapa de polimerização e no final da síntese, após a etapa de filtração. Foi possível concluir que o método de preparação dos nanocompósitos influenciou no mecanismo de degradação hidrolítica, provavelmente devido à diferença no grau de interação entre a matriz e a carga.

Palavras-chave: Degradação de poliuretano, dispersões aquosas, nanocristais de celulose.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Poliuretanos (PU).....	3
2.1.1 Propriedades.....	3
2.1.2 Síntese da dispersão aquosa de poliuretano.....	5
2.1.3 Estado da arte.....	6
2.2 Degradação dos polímeros.....	8
2.2.1 Processos de degradação dos polímeros.....	8
2.2.2 Degradação hidrolítica dos poliuretanos	10
2.2.3 Estado da arte.....	11
2.3. Nanocristais de celulose (NCC).....	12
2.3.1 Fibras vegetais.....	12
2.3.2 Obtenção.....	14
2.3.3 Propriedades.....	17
2.3.4 Estado da arte.....	17
2.4 Nanocompósitos de poliuretano e nanocristais de celulose.....	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1 Reagentes.....	20
3.2 Síntese das dispersões aquosas de poliuretano.....	20
3.3 Preparação dos nanocompósitos de poliuretano e nanocristais de celulose.....	22
3.4 Ensaios de degradação.....	23
3.5 Técnicas de caracterização.....	24
3.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	24
3.5.2 Termogravimetria.....	24
3.5.3 Microscopia Óptica.....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1 Considerações sobre a síntese.....	26
4.2 Ensaios de degradação.....	28

4.3 Técnicas de caracterização.....	31
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	31
4.3.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	34
4.3.3 Microscopia Óptica.....	39
5. CONCLUSÃO.....	41
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

Os poliuretanos são materiais poliméricos que possuem propriedades mecânicas, físicas e químicas diferenciadas, e por esse motivo, apresentam inúmeras aplicações como adesivos, espumas, borrachas, biomateriais, entre outros. Esse material apresenta como pontos negativos baixa degradabilidade na natureza e o uso de solventes orgânicos voláteis em sua rota sintética mais comum, cujas emissões para a atmosfera são tóxicas e causam danos ao meio ambiente.

Em meio a discussões atuais sobre desenvolvimento sustentável e química verde, essas características são totalmente indesejadas. Por essa razão, pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de estudar novas maneiras de degradar tal material e também de desenvolver formulações à base de dispersões aquosas. Essas “novas” sínteses, também chamadas de *waterborne*, e que começaram a ser desenvolvidas no final da década de 60, visam reduzir ou eliminar a presença de compostos orgânicos voláteis na produção dos poliuretanos, tornando-se importantes por não serem tóxicas, inflamáveis ou agressivas ao meio ambiente, uma vez que o único solvente que é liberado para a natureza é a água.

Além de ser ambientalmente interessante, as dispersões aquosas de poliuretano atribuem ao material propriedades importantes como a capacidade de formar filmes à temperatura ambiente, resistência química à solventes, à abrasão e maior flexibilidade. (COUTINHO *et al.*, 2002)

Existe ainda um grande interesse atual em materiais nanométricos, em função da expectativa quanto ao impacto que eles podem causar nas mais diversas áreas. Por definição, materiais nanoestruturados apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, e nessa escala de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico. (MEHL, 2011) Um tipo de material nanoestruturado muito estudado e utilizado na atualidade são os nanocristais de celulose, originados a partir da hidrólise seletiva de fibras lignocelulósicas ou fibras naturais. Essas fibras são importantes por serem materiais de fontes renováveis provenientes de celulose, de elevada disponibilidade, já que estão presentes em grande quantidade na natureza.

Os compósitos são uma classe de materiais constituídos de duas ou mais substâncias combinadas que passam a exibir propriedades únicas que não são observadas nos seus componentes individuais. Quando pelo menos uma das fases constituintes dos compósitos apresenta uma de suas dimensões em escala nanométrica, este pode ser denominado de nanocompósito. (MEHL, 2011) A incorporação de nanocristais de celulose em matrizes poliméricas vem sendo amplamente realizada pelos pesquisadores, com o objetivo de produzir nanocompósitos que apresentem propriedades melhoradas.

Este trabalho possui como objetivo a investigação do mecanismo de degradação em soluções alcalina e tampão de nanocompósitos baseados em dispersões aquosas de poliuretanos e nanocristais de celulose. Os nanocompósitos previamente preparados foram obtidos a partir da adição dos nanocristais em diferentes etapas da síntese.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliuretanos (PU)

2.1.1 Propriedades

Em 1849 a reação química entre uma substância que continha em sua estrutura um grupo isocianato e uma outra substância que abrigava um grupo hidroxila, produziu um novo composto que foi denominado por Wurtz como uretano. (CANGEMI *et al.*, 2009) Um exemplo dessa síntese pode ser observado a seguir, na Figura 1.

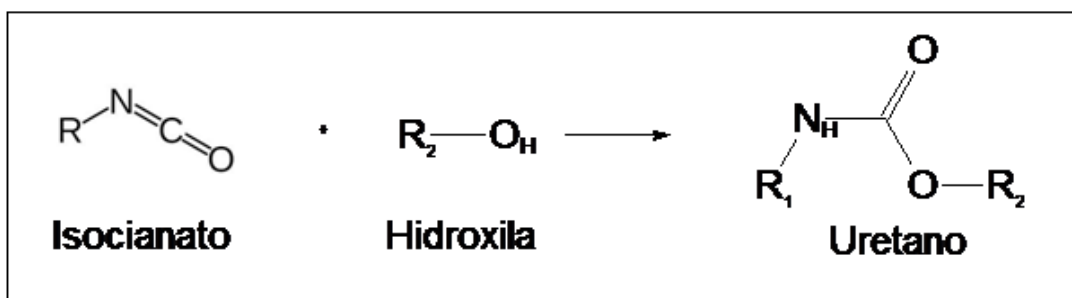


Figura 1– Equação da reação de obtenção do uretano. Fonte: (CANGEMI *et al.*, 2009) modificado.

No entanto, somente após a década de 40, no século XX é que os uretanos ganharam importância industrial e comercial, quando Otto Bayer desenvolveu na Alemanha os primeiros polímeros de uretano. (CANGEMI *et al.*, 2009) A síntese dos poliuretanos (PUs), pode ser realizada de duas maneiras: na primeira, todos os reagentes são adicionados em uma única etapa (*one shot process*), e na segunda, ocorre a preparação de um pré-polímero de baixo peso molecular, seguido da extensão da cadeia polimérica até se atingir o alto peso molecular e a formação das cadeias cruzadas. (ALMEIDA *et al.*, 1999)

A formação do pré-polímero se dá através de uma reação de policondensação entre um poliálcool e um diisocianato. (ALMEIDA *et al.*, 1999) A equação química genérica da reação está representada na Figura 2. De acordo com a aplicação prevista para o polímero, diferentes polióis e diisocianatos podem ser usados. No caso dos polióis alguns exemplos são os álcoois de baixa massa molar, polímeros sintéticos, como poliéteres, poliésteres e policaprolactamas, polímeros naturais como a celulose e a lignina e triglicérides como o óleo de mamona. Já os diisocianatos podem apresentar diferentes estruturas, tais como aromáticas, alifáticas,

cicloalifáticas ou policíclicas. Os sistemas mais relatados na literatura são à base de poliéter ou poliéster dihidroxilados e diisocianatos alifáticos. (COUTINHO *et al.*, 2002)

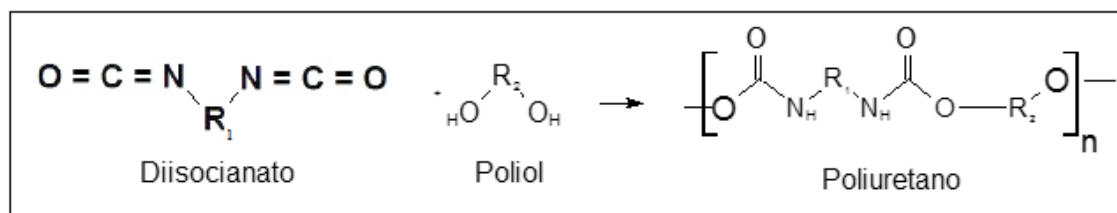


Figura 2– Equação da reação de síntese de poliuretano. Fonte: (CANGEMI *et al.*, 2009) modificado.

A extensão das cadeias do pré-polímero acontece com a adição de compostos difuncionais contendo átomos de hidrogênio ativos que reagem com os grupamentos isocianatos que encontram-se nas extremidades da cadeia do pré-polímero. Essa última reação dá origem aos segmentos rígidos, que são responsáveis pela união das cadeias desses polímeros. Já os segmentos flexíveis são constituídos pelas cadeias do macroglicol. (ALMEIDA *et al.*, 1999)

Devido à diferença de polaridade entre os segmentos flexíveis e rígidos são observadas interações intermoleculares preferencialmente entre os segmentos semelhantes. (SILVA, 2011) Os segmentos flexíveis são responsáveis pelas propriedades elásticas do polímero, enquanto os segmentos rígidos, através de suas interações intermoleculares que resultam em ligações cruzadas físicas ou virtuais, são responsáveis pelas propriedades viscoelásticas desses materiais, ou seja, propriedades que impossibilitam o escoamento irreversível do polímero sob tensão. (ALMEIDA *et al.*, 1999)

A razão entre os segmentos flexíveis e rígidos, juntamente com a natureza dos mesmos, afetam profundamente as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas desses polímeros. Entretanto, além desse fator, outros também são relevantes para a morfologia do poliuretano, tais como o método e condições de preparação, reatividade relativa entre as hidroxilas do diol e as do macroglicol, compatibilidade entre os reagentes, entre outros. (ALMEIDA *et al.*, 1999)

De forma geral, os poliuretanos apresentam excelentes propriedades mecânicas, químicas e físicas, além de excelente resistência química a

solventes, à abrasão, a hidrólise e ao ataque de fungos, bem como uma notável combinação entre dureza e flexibilidade a baixa temperatura. (OLIVEIRA, 2008; SILVA, 2011)

Nesse sentido, o PU é um material polimérico único que apresenta uma grande variedade de propriedades físicas e químicas e fazem parte de uma classe de polímeros muito versátil, uma vez que ao modificar a síntese, alterando os reagentes iniciais ou as condições de temperatura e tempo de reação, é possível obter materiais diversificados que podem ser usados para as mais diferentes aplicações, como espumas, revestimentos, elastômeros e resinas. (OLIVEIRA, 2008; SOUZA, 2013)

2.1.2 Síntese de dispersões aquosas de poliuretano

Até a década de 60, as resinas uretânicas eram sintetizadas diluídas em solventes orgânicos, gerando assim, compostos voláteis tóxicos, poluentes e inflamáveis. (SILVA, 2011) Atualmente, a crescente preocupação com as questões ambientais vem contribuindo muito para o desenvolvimento de sistemas químicos menos agressivos. (COUTINHO et al., 2002)

Diferentes processos de obtenção de PU podem ser utilizados e podem ser classificados em função da ordem dos reagentes e do meio físico no qual ocorre a reação. Como já foi mencionado anteriormente, dependendo do modo de adição dos reagentes os processos podem ser classificados como: em uma ou duas etapas. Em relação à classificação em função do meio reacional, as reações podem ser conduzidas em solução (solvente orgânico), em dispersão (sistemas aquosos) e em massa (ausência do meio dispersante). (COUTINHO et al., 2008)

Como na maioria dos polímeros sintéticos, os poliuretanos são insolúveis em água, e por esse motivo, algumas alterações devem ser feitas na estrutura da cadeia polimérica de modo a tornar possível a sua dispersão. (COUTINHO et al., 2008) Uma alternativa comum nesses casos é a adição de emulsificantes externos ou internos, que podem ser segmentos não iônicos de poliéter ou grupos iônicos. Os grupos iônicos são adicionados à síntese através da adição de um composto que apresente as funções álcool e ácido, tal como o ácido dimetilpropiônico. Para favorecer a solubilização dos grupos ácidos e efetuar a sua neutralização, compostos

básicos como as aminas terciárias podem ser utilizados. (CANGEMI *et al.*, 2009)

Apesar da síntese diluída em solventes orgânicos ainda ser amplamente utilizada, a produção de poliuretanos dispersos em água (*waterborne*) está ganhando espaço, pois além de apresentarem as propriedades de interesse dos poliuretanos, estas dispersões em concentrações na faixa de 30 a 50% m/v de sólidos são menos viscosas quando comparadas com os mesmos polímeros obtidos por meio de solventes orgânicos, cuja viscosidade é tão alta que impede a sua utilização. (SILVA, 2011) Além disso, a formação do filme de poliuretano, a partir de sua dispersão aquosa, não elimina componentes tóxicos, já que ocorre pelo processo de evaporação da água por coalescência. Nesse processo as partículas individuais do polímero são forçadas a se unirem e acabam se inter-fundindo. (CANGEMI *et al.*, 2009)

2.1.3 Estado da arte

Existem muitas variáveis importantes na preparação de dispersões aquosas de poliuretano (PUD), como a natureza e a razão entre os segmentos flexíveis (poliol) e segmentos rígidos (diisocianatos), o tipo de extensor de cadeia e emulsificantes utilizados, entre outros. Essas variáveis estão diretamente relacionadas com a viscosidade, temperatura, pH, pesos moleculares e temperatura de transição vítrea dos materiais produzidos. Por esse motivo, vários estudos estão sendo realizados para testar tais variáveis e verificar quais são seus efeitos sobre as propriedades do produto final.

Jang *et al.* (2002), por exemplo, verificaram o efeito da relação entre diisocianato e poliol na massa molecular e nas propriedades mecânicas das dispersões aquosas de poliuretano. Foi constatado que a massa molecular e a resistência à tração aumentaram com o aumento da relação NCO/OH. Considera-se que o aumento da massa molecular se deve à reação de extensão da cadeia que ocorre de acordo com a quantidade de NCO residual presente no pré-polímero, e o aumento da resistência à tração acontece por causa do teor de segmentos rígidos que se torna maior à medida que a relação NCO/OH cresce, e também por causa da elevação da massa molecular.

Coutinho *et al.* (2008) sintetizaram dispersões aquosas de poliuretano utilizando como monômeros pré-polímeros em bloco à base de poli(glicol etilênico) (PEG) e poli(glicol proprilênico) (PPG), variando os teores de PEG em 7% e 25% m/m. A incorporação dos pré-polímeros em bloco diminuiu a resistência mecânica e a elasticidade dos poliuretanos, mas aumentou a afinidade das cadeias poliméricas pela água, provocando um aumento na viscosidade das dispersões. A presença de maiores quantidades de PEG nas formulações elevou o tamanho de partículas das dispersões, provocando a formação de géis.

Em outro trabalho publicado por Coutinho *et al.* (2002), diferentes filmes de WPU foram produzidos variando-se o tipo de diisocianato empregado. Foram avaliados o tamanho da partícula obtido a partir das diferentes formulações, e o teor de sólidos totais. A diferença de reatividade entre os diisocianatos influenciou o desenvolvimento das reações, já que em algumas delas ocorreu um aumento brusco na viscosidade do meio. Como a viscosidade está diretamente relacionada com a facilidade de dispersão e com o teor de sólidos, a alta viscosidade do pré-polímero resultou em dispersões com baixos teores de sólidos após a filtração, e dificultou a dispersão levando à precipitação do poliuretano, em alguns casos.

Orgilés-Calpena *et al.* (2011) sintetizaram diferentes filmes de WPU variando-se o extensor de cadeia. A natureza do extensor de cadeia influencia várias propriedades do produto. Quando dióis são utilizados como extensores de cadeia, por exemplo, é obtido um maior grau de cristalinidade na estrutura do poliuretano, causado pelo aumento da separação das fases, que por sua vez, é causado pelo tamanho do extensor de cadeia, gerando assim, polímeros adesivos de boa qualidade.

Nos últimos anos tem sido amplamente estudados as dispersões aquosas de poliuretanos formadas por diisocianatos e por matérias primas renováveis, como óleos naturais, que substituem os polióis, que na maioria das vezes, são fontes não renováveis, por serem feitos à base de petróleo. O trabalho escrito por Bullermann *et al.* (2013), por exemplo, investigou os parâmetros físicos como tamanho das partículas, viscosidade, pH e o teor de sólidos de dispersões aquosas de poliuretano formuladas com óleo de canola. Os estudos demonstraram que foi possível obter com sucesso as

dispersões aquosas de poliuretano, e seus filmes se caracterizavam por apresentar resistências químicas e mecânicas semelhantes àqueles formados à base de petróleo.

No trabalho feito por Madbouly e Lendlein, (2012) foi adicionado óleo de soja ao final da síntese da dispersão de poliuretano. Os filmes produzidos apresentaram menor temperatura de ebulição à medida em que o teor de óleo de soja aumentava, além de exibir melhoras na degradabilidade hidrolítica e na capacidade de memória de forma, podendo então, ser considerado um material interessante para aplicações biomédicas.

Como demonstrado, as dispersões aquosas de poliuretanos estão sendo amplamente estudados, por apresentarem características e propriedades exclusivas, por não serem agressivos para o meio ambiente e por serem utilizados em diversas aplicações.

2.2 Degradação dos polímeros

2.2.1 Processos de degradação dos polímeros

Os polímeros apresentam uma variedade de aplicações, graças às suas excelentes propriedades físicas, químicas, durabilidade, versatilidade de uso e de custo. Dados estatísticos mostram que a produção anual de plásticos no Brasil é de aproximadamente 2,2 milhões de toneladas. (KLOSS, 2007) Como consequência, o acúmulo de materiais plásticos têm causado muitos problemas ambientais, e por esse motivo, várias soluções para esse problema estão sendo estudadas por pesquisadores de todo o mundo. Algumas das medidas mais comuns para evitar o acúmulo de materiais poliméricos, e que são ambiental e economicamente viáveis estão destacadas a seguir.

- **Reciclagem mecânica:** consiste na redução do tamanho do material. Pode ser classificada em reciclagem mecânica primária, na qual matéria-prima é de fonte confiável e limpa, e o produto final é semelhante à resina virgem; e reciclagem mecânica secundária, que consiste na reutilização de resíduos plásticos, após terem sido descartados como resíduos. As desvantagens da reciclagem mecânica secundária é que o plástico deve ser separado de outros resíduos orgânicos, e o

produto final apresenta baixa qualidade por ser proveniente de uma mistura de polímeros. (KLOSS, 2007; ZIA, et al, 2007)

- Reciclagem química: ocorre a decomposição química controlada do material, resultando em substâncias combustíveis ou em algum produto químico que pode ser utilizado no processo de obtenção de novos polímeros. (KLOSS, 2007)
- Reciclagem energética ou incineração: consiste na queima dos resíduos para a produção de energia, gases e líquidos utilizáveis. É amplamente utilizado, mas apresenta desvantagens como liberação de gases tóxicos, além de apresentar custo elevado. (KLOSS, 2007)
- Polímeros biodegradáveis: são materiais em que a degradação resulta da ação de micro-organismos de ocorrência natural. (KLOSS, 2007)

De uma forma geral, a degradação consiste na modificação de um material de forma irreversível, sendo caracterizada por mudanças em algumas de suas características como massa molar e estrutura química, e/ou pela sua fragmentação.

Quando expostos ao meio ambiente, os polímeros ficam sujeitos a uma série de agentes, como calor (degradação térmica), radiação solar (fotodegradação), oxigênio gasoso (degradação oxidativa), água (degradação hidrolítica), tensão (degradação mecânica) e agentes biológicos (degradação por micro-organismos), levando à sua degradação. (SEPÚLVEDA, 2010) A Figura 3 representa os processos de degradação no meio ambiente.

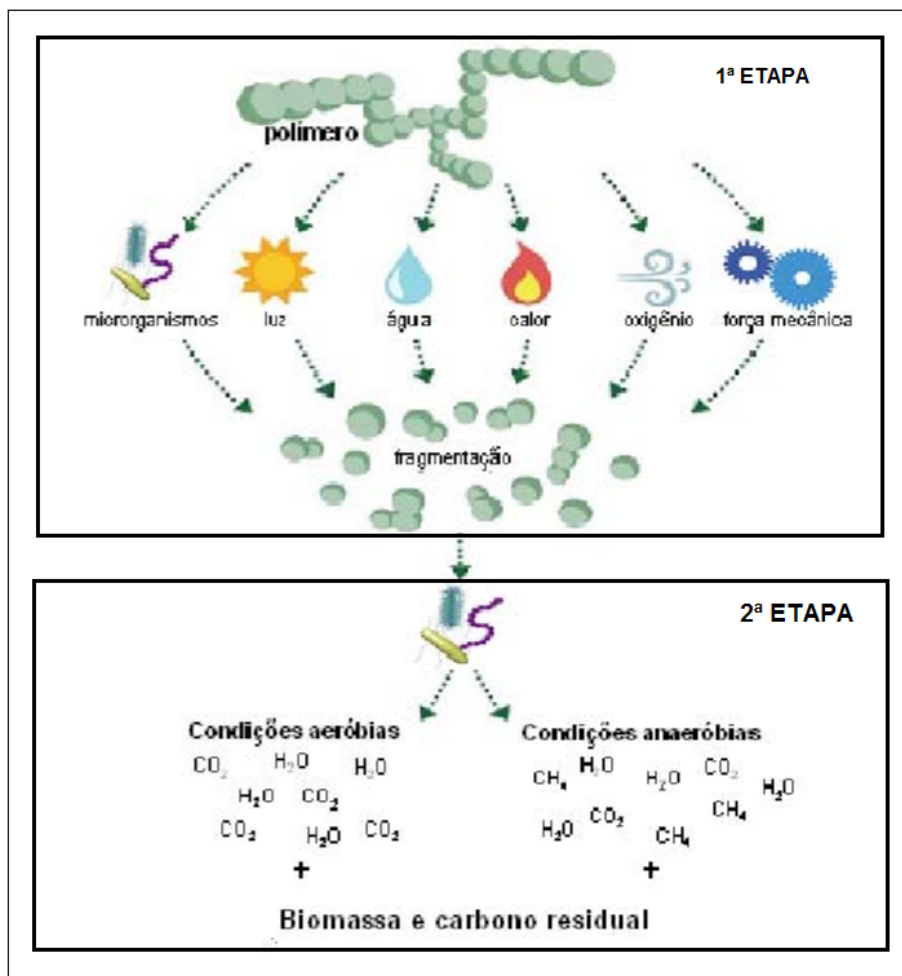


Figura 3– Esquema dos processos de degradação. Fonte: (KLOSS, 2007) modificado.

De acordo com a figura, é possível perceber que a degradação ocorre em duas etapas principais. Na primeira delas ocorre a desintegração que está associada com a deterioração das propriedades físicas, tais como descoloração e fragmentação. A segunda etapa, denominada mineralização, ocorre a transformação dos fragmentos plásticos até o nível molecular, formando gás carbônico (CO_2), água, biomassa, carbono residual e metano (CH_4) nos casos que em a degradação ocorre na ausência de oxigênio. (SEPÚLVEDA, 2010)

2.2.2 Degradação hidrolítica do poliuretano

Polímeros utilizados em vários segmentos da indústria estão sendo substituídos por poliuretanos. A principal razão para isso, é que além de suas excelentes propriedades, mencionadas anteriormente, os PUs

apresentam alta durabilidade. (HOWARD, 2002) Entretanto, um material durável possui um lado negativo para o meio ambiente que é a sua baixa degradabilidade, e por esse motivo, muitas pesquisas estão sendo realizadas para estudar como ocorre a degradação em poliuretanos com a finalidade de diminuir a concentração desses plásticos na natureza.

Hidrólise dos poliuretanos é a sua reação com a água, podendo formar os intermediários poliálcool e amina oriundos do processo de formação do poliuretano ou do resíduo gerado pós-consumo. Quando recuperados os polióis podem ser utilizados com eficientes combustíveis e os intermediários podem ser reutilizados para produzir novos poliuretanos. A Figura 4 ilustra a reação de hidrólise de poliuretanos originando amina e poliálcool.

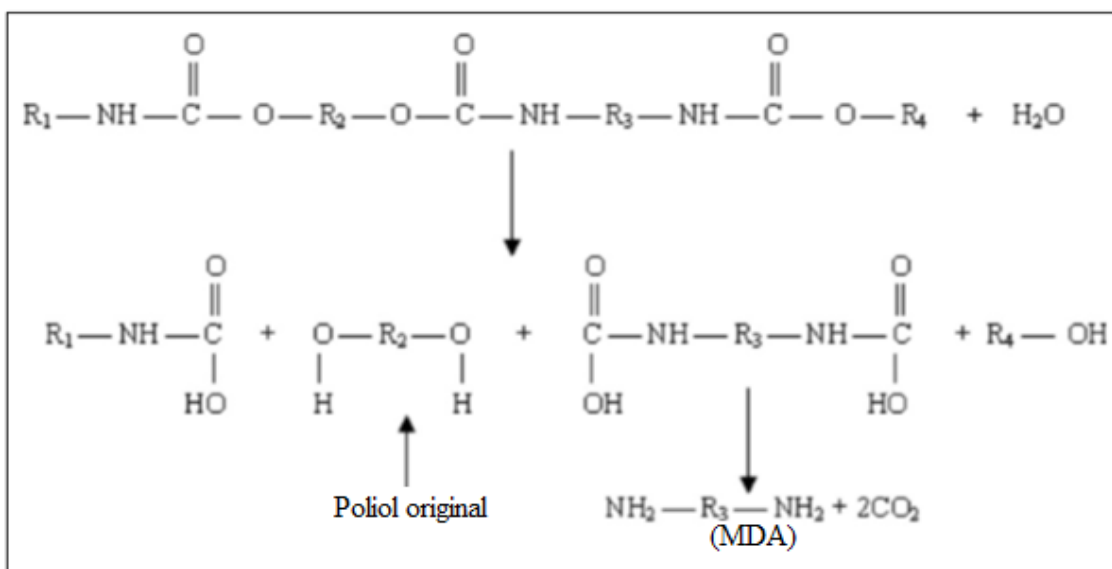


Figura 4– Reação de hidrólise de poliuretanos formando amina e poliálcool. Fonte: (ZIA et al., 2007).

2.2.3 Estado da arte

A hidrólise dos poliuretanos não é muito utilizada, já que esse tipo de recuperação é desfavorável economicamente e não existem mercados para esses produtos reciclados. Entretanto, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas para estudar as reações de hidrólise e propor novas rotas mais rápidas e menos custosas que seriam melhor aceitas pelas indústrias de reciclagem.

No trabalho de Ayres et al. (2007), por exemplo, foram sintetizadas dispersões de poliuretano mantendo fixa a composição dos segmentos rígidos e variando a composição dos segmentos flexíveis, sendo utilizados

polipropileno glicol (PPG) e policaprolactona diol (PCL), formando, respectivamente poli(éter-uretano) e poli(éster-uretano). Essas dispersões foram degradadas pelo processo de hidrólise através de uma solução alcalina e uma solução tampão de pH 7,4. Os resultados mostraram que os poliuretanos que apresentavam maior quantidade de poliéster foram degradados mais rapidamente do que aqueles que apresentavam uma quantidade maior de poliéter.

Oprea (2010), por sua vez, fixou a composição dos segmentos flexíveis e variou a composição dos segmentos rígidos, utilizando dois tipos de diisocianatos. Os filmes foram degradados com água destilada a 37 °C por um período máximo de 30 dias. A degradação foi investigada por FTIR-ATR e pela análise das propriedades mecânicas. Os resultados mostraram que o grau de degradação dos PUs em água destilada depende da natureza do diisocianato e do extensor de cadeia, e também depende do grau de ligações cruzadas existentes.

Gracioli *et al.* (2010) estudaram a bioestabilidade do poliuretano de alta massa molar, por meio de testes de degradação hidrolítica e enzimática. Os resultados mostraram que o pH das soluções em que os materiais ficaram imersos manteve-se em torno de 7 e a morfologia dos filmes apresentou diferenças em sua superfície ao longo do tempo de degradação. Além disso, os resultados mostraram que o poliuretano apresenta grande potencial na utilização cardiovascular, por apresentar-se estável durante o período de exposição aos testes de biodegradação.

2.3 Nanocristais de celulose (NCC)

2.3.1 Fibras vegetais

As fibras naturais vegetais são materiais que podem ser encontrados facilmente na natureza ou cultivados na agricultura, e ainda, obtidos de fontes renováveis sendo retirados de resíduos agroindustriais. O fato de existir um grande número de fontes de obtenção faz com que as fibras vegetais sejam intensamente utilizadas. (SILVA, 2011)

A produção brasileira anual de culturas que são fontes de fibras vegetais, também denominadas fibras lignocelulósicas é bem expressiva. Segundo dados do Ministério da agricultura, no ano de 2007 foram produzidas grandes quantidades de frutos como malva, juta, abacaxi, cana

de açúcar, entre outros. As produções mais expressivas neste ano foram a de cana de açúcar com 489.957 mil toneladas, arroz com 11.045 mil toneladas e algodão herbáceo com 3.661 mil toneladas. (SILVA *et al.*, 2009).

Os componentes básicos de uma fibra vegetal são a celulose, hemicelulose e lignina. (MORÁN *et al.*, 2008) A Figura 5 ilustra a estrutura de uma fibra vegetal. Esses componentes básicos estão presentes em plantas lenhosas comum, sendo a celulose o componente que apresenta maior teor (40-50% m/m) (SILVA *et al.*, 2009). O alto teor de celulose nas plantas faz com que a mesma se torne o polímero natural mais abundante encontrado na biosfera (GOETZ *et al.*, 2009).

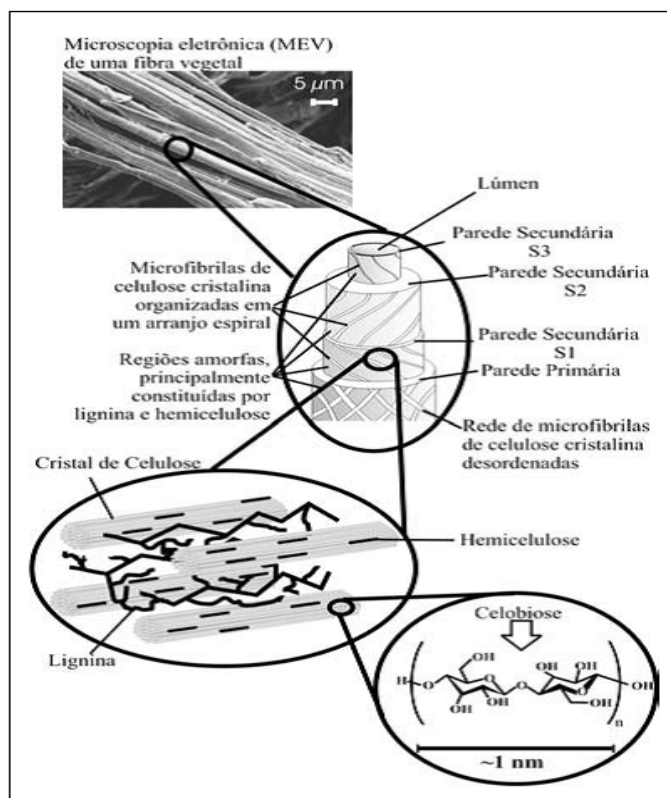


Figura 5 - Estrutura de uma fibra vegetal. Fonte: (SILVA, et al. 2009)

A unidade repetitiva da celulose é a celobiose, formada por moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (SILVA *et al.*, 2009). Através das interações intermoleculares da celobiose são formadas sucessivas estruturas que dão origem a parede celular das fibras. Entre estas estruturas se encontram as micelas, as microfibrilas e as fibrilas que são agrupamentos das cadeias em feixes, agregados de micelas, e

agregados de microfibrilas, respectivamente. As microfibrilas são divididas em duas regiões, sendo a primeira ordenada e cristalina e a segunda desordenada e amorfa, como pode ser observado na Figura 6 (SILVA *et al.*, 2009).

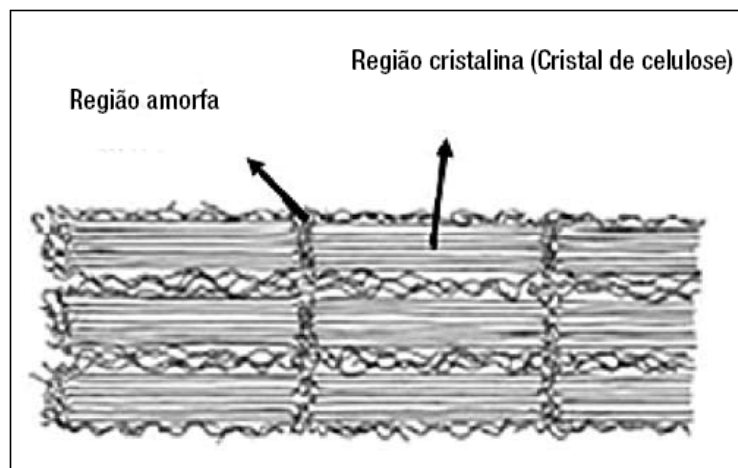


Figura 6 – Ilustração das regiões cristalinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas. Fonte: (SILVA, 2011)

Para dar origem aos denominados nanocristais de celulose, a região amorfa deve se separar da região cristalina. Essa cisão ocorre facilmente através de suscetíveis hidrólises da região amorfa, permitindo assim, que a região cristalina continue intacta. (SILVA, 2011)

2.3.2 Obtenção dos NCC

Vários métodos podem ser utilizados para obtenção dos nanocristais de celulose, porém o mais utilizado é a hidrólise ácida (CHEN *et al.*, 2009). Durante a hidrólise ácida, a região cristalina da celulose não se altera, pois é insolúvel em ácidos nas condições em que são empregados. Já na região amorfa da celulose sua desorganização possibilita a entrada do ácido na estrutura causando a hidrólise das cadeias de celulose presentes nessa região (SILVA, D. *et al.*, 2009). A Figura 7 mostra como ocorre o processo de formação dos nanocristais de celulose a partir da hidrólise seletiva das fibrilas de celulose.

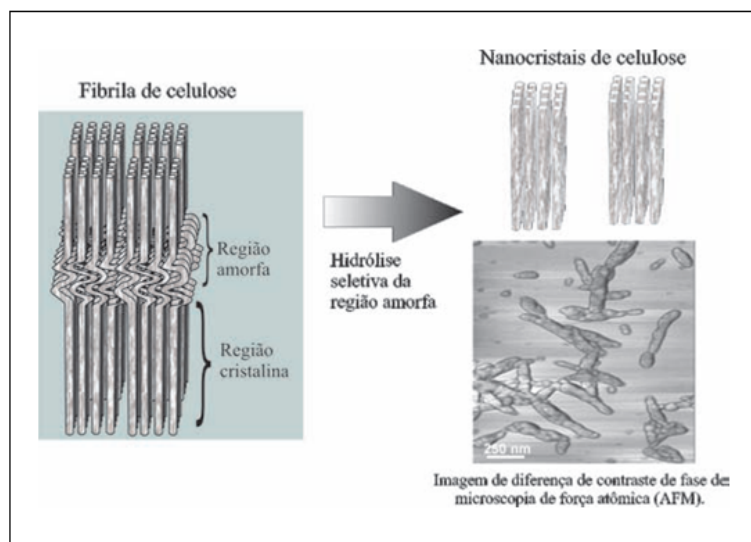


Figura 7– Formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas e imagem de diferença de contraste de fase de microscopia de força atômica (AFM). Fonte: SILVA. *et al.* (2009).

As principais etapas envolvidas na síntese dos nanocristais de celulose são: etapa de pré-tratamento, hidrólise e filtração da suspensão. O pré-tratamento começa com a purificação do material, se necessário, e com a classificação do material através da moagem das fibras e separação em peneiras de 200 mesh. (SILVA *et al.*, 2009). Na etapa de hidrólise são utilizados os ácidos sulfúrico e clorídrico. Ao utilizar ácido sulfúrico ocorre a produção de nanocristais de celulose com cargas superficiais negativas, provenientes dos grupos sulfatos, proporcionando a estabilização eletrostática dos nanocristais em soluções aquosas. Ao utilizar o ácido clorídrico são produzidos nanocristais de celulose com limitadas dispersibilidades em água (HASANI *et al.*, 2008). Para a realização da etapa de hidrólise, as condições de concentração do ácido, tempo, temperatura e a relação ácido/matéria prima podem sofrer variações de acordo com o material que é utilizado. Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de matérias primas e suas condições ideais para a etapa de hidrólise na síntese de nanocristais de celulose. SILVA *et al.*, 2009).

A etapa de hidrólise é de extrema importância, pois está diretamente relacionada com propriedades e características geométricas dos nanocristais de celulose. (BAI *et al.*, 2009). As etapas sequenciais à hidrólise ácida são:

lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até neutralidade, dispersão dos nanocristais de celulose e filtração da suspensão (SILVA *et al.*, 2009).

Tabela 1– Matérias primas e respectivas condições da etapa de hidrólise na produção de nanocristais de celulose.

Matéria prima	Ácido	Concentração, %p/p	Temperatura, °C	Tempo, min	Relação ácido/matéria prima, mL/g a.s.
Polpas kraft branqueadas de conífera e folhosa	H ₂ SO ₄	64	45	Variável	Variável
Conífera e papel de filtro	H ₂ SO ₄	64	45	45	10
Fibra de rami	H ₂ SO ₄	65	55	30	-
Línter de algodão	H ₂ SO ₄	64	50	45	17
Papel de filtro	H ₂ SO ₄	64	45	60	20
Fibra de algodão	H ₂ SO ₄	65	63	30	-
Polpa kraft branqueada de conífera	H ₂ SO ₄	65	70	10	10
Línter de algodão	H ₂ SO ₄	65	45, 54, 63 e 72	30	-
Celulose microcristalin a	H ₂ SO ₄	65	72	30	-
Tunicados	H ₂ SO ₄	45	55	780	-

Fonte:(SILVA, 2011).

2.3.3 Propriedades

Os nanocristais de celulose são monocristalinos e possuem a forma de bastonete rígido e sua estrutura é considerada altamente cristalina (BAI *et al.*, 2009). Os NCC podem apresentar diferenças em suas características superficiais e dimensionais devido às diferentes formas de isolamento dos mesmos e também por causa da fonte de origem de amostra de onde serão isolados os NCCs. (TEODORO *et al.*, 2011). Quando isolados de fontes típicas de madeiras, por exemplo, os nanocristais apresentam um comprimento de 100-300 nm e largura de 10-30 nm (GOETZ *et al.*, 2009). Os nanocristais de celulose possuem excelentes propriedades mecânicas, alta área superficial, morfologia única, baixa densidade e caráter renovável (BERLIOZ *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2009). Essa nanoestrutura, quando está bem dispersa na matriz, possui eficácia mesmo em baixa concentração, resultando em um excelente reforço.

Devido às suas fortes ligações de hidrogênio, os nanocristais também possuem algumas propriedades que dificultam sua utilização, como a sua difícil dispersão em solventes não polares. Dessa forma, para se obter uma boa dispersão, deve-se impedir que ocorra agregação das partículas, principalmente em matrizes hidrofóbicas, visto que os NCC possuem caráter hidrofílico. Algumas outras limitações podem ser observadas na utilização dos nanocristais de celulose, entre elas, o baixo rendimento na sua produção e limitações na temperatura de processamento, uma vez que matérias lignocelulósicos começam a se degradar a quase 220°C (SIQUEIRA *et al.*, 2009; PETERSSON *et al.*, 2009). Em função dessas características negativas vários estudos estão sendo realizados para contornar tais situações e tornar os NCCs cada vez mais úteis.

2.3.4 Estado da arte

Os nanocristais de celulose vêm sendo utilizados em muitas áreas. Um exemplo é o trabalho realizado por Thielemans (2009) no qual foram produzidos filmes finos de nanocristais de celulose derivados de algodão e suas propriedades de permeabilidade seletiva foram estudados através de técnicas voltamétricas. A difusão de várias espécies pelo filme foi estudada e constatou-se que as espécies carregadas positivamente foram adsorvidas pela película, enquanto que as carregadas negativamente foram excluídas pelo filme. Essa pesquisa abre possibilidades no desenvolvimento de

sensores eletroquímicos e membranas seletivas renováveis utilizando materiais celulósicos.

Outra aplicação para os NCCs é a sua utilização na produção de bioetanol. O trabalho realizado por Durán *et al.* (2011) mostrou que esse nanomaterial possui um grande potencial de reduzir significativamente o custo final das enzimas e todo o processo de produção do bioetanol. Dessa forma, os nanocristais de celulose que podem ser obtidos de materiais como bagaço, palha e madeira estão sendo amplamente aplicados na elaboração desse biocombustível.

O estudo da aplicação de nanopartículas de celulose como uma carga de reforço é recente dentro da área de nanotecnologia e tem gerado um grande interesse nos pesquisadores na última década. Johar e Ahmad (2012) sintetizaram uma série de biocompósitos de amido reforçados com nanocristais de celulose e os resultados mostraram que os compósitos produzidos apresentaram melhor resistência à tração e maior módulo de tração. Além disso, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo mostrou que os nanocristais de celuloses ficaram bem distribuídos na matriz e a concentração de 6% m/m de NCC exibiu uma maior eficiência de reforço nos biocompósitos quando comparados com a mesma concentração de qualquer outra carga de enchimento.

2.4 Nanocompósitos de poliuretano e nanocristais de celulose

Os compósitos são uma classe de materiais constituídos de duas ou mais substâncias combinadas que passam a exibir propriedades únicas que não são observadas nos seus componentes individuais. Quando pelo menos uma das fases constituintes dos compósitos apresenta uma de suas dimensões em escala nanométrica, este pode ser denominado de nanocompósito. (MEHL, 2011) Os nanocompósitos são melhores quando comparados com compósitos e com polímeros puros, uma vez que as cargas nanométricas possuem área superficial ampla, interagindo melhor com a fase contínua da matriz. (SILVA *et al.*, 2009). Dessa forma, além de apresentarem melhores propriedades, nanocompósitos exibem boas propriedades óticas e elevação em suas propriedades de barreira a gases, módulo de elasticidade, resistência à tração, resistência a solventes e ao fogo (PINTO *et al.*, 2005).

A preparação de nanocompósitos, utilizando como matriz polimérica a dispersão aquosa à base de poliuretano e como reforço os nanocristais de celulose e amido, foi reportada por Wang *et al.* (2010). No referido trabalho os nanocristais de celulose foram misturados à matriz polimérica e os nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, análise mecânica e termogravimétrica. Com a incorporação de 1% m/m de nanocristais de amido e 0,4% m/m nanocristais de celulose, a resistência à tração e o módulo de Young dos nanocompósitos foram melhoradas em 135%, 252% e 136%, respectivamente, já o alongamento na ruptura apresentou valores próximos do valor obtido para o poliuretano puro. As fortes interações de hidrogênio presentes nos nanocompósitos também ocasionaram a melhoria das propriedades térmicas.

Em outro estudo produzido por Cao *et al* (2007) nanocompósitos de dispersões aquosas de poliuretano e nanocristais de celulose foram produzidos e caracterizados em relação a sua morfologia, comportamento térmico e propriedades mecânicas. Os resultados indicaram que os nanocristais de celulose se dispersaram uniformemente pela matriz polimérica além de terem desempenhado um importante papel no reforço dos nanocompósitos, uma vez que ocorreram melhorias na resistência à tração.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Para realizar a síntese das dispersões aquosas do poliuretano foram utilizados como polióis o poli(propileno glicol) de massa molecular média igual a 1000 g.mol^{-1} (PPG 1000, Aldrich) e o poli(propileno glicol) de massa molecular média igual a 2000 g.mol^{-1} (PPG 2000, Aldrich). Foram utilizados também o diisocianato de isoforona (IPDI, Merck) com diisocianato, ácido dimetil propiônico (DMPA, Aldrich) como gerador de sítios aniônicos, trietilamina (TEA, Vetec) para neutralizar o ácido, e por fim, hidrato de hidrazina (Hz, Vetec) como extensor de cadeia.

Os nanocristais de celulose foram obtidos de celulose de eucalipto e preparados de acordo com a metodologia descrita por de Mesquita *et al.* (2010). Os nanocristais foram usados na forma de dispersão aquosa e também liofilizada.

3.2 Síntese das dispersões aquosas de poliuretano

A síntese das dispersões aquosas de poliuretano foram baseadas no trabalho feito por (AYRES e ORÉFICE, 2007). Primeiramente, foi realizada a etapa de polimerização, na qual os polióis juntamente com o DMPA foram colocados em um balão de fundo redondo equipado com um agitador mecânico e um termômetro. Esses reagentes foram aquecidos até a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ com agitação constante e após estabilização da temperatura, foi adicionado o diisocianato IPDI. A Figura 8 ilustra a montagem do sistema.



Figura 8 – Montagem da síntese da dispersão aquosa do poliuretano.

A reação prosseguiu a 60 °C sob uma atmosfera de nitrogênio por 2 horas. Em seguida, foi adicionado o catalisador dibutildilaurato de estanho e após uma hora, a mesma quantidade de catalisador foi adicionada novamente mantendo o sistema nas mesmas condições por mais uma hora.

Posteriormente, aproximadamente 10 g do pré-polímero foram pesados em um frasco do tipo erlenmeyer que foi reservado para a realização da titulação, que informaria o teor de NCO livre. Finalizando a etapa de pré-polimerização, diminuiu-se a temperatura da reação para 40 °C e uma quantidade calculada de TEA foi adicionada ao balão para neutralizar os grupos de ácido carboxílico do DMPA, e a reação ocorreu por mais 30 minutos com agitação constante.

A etapa de dispersão e extensão da cadeia polimérica foi iniciada com o preparo da titulação para a determinação do teor de NCO residual presente no pré-polímero. Para isso, adicionou-se ao erlenmeyer, contendo cerca de 10 g de pré-polímero, 50 mL de solução padronizada de n-dibutilamina, seguido do aquecimento da mistura até o início da ebulição. O erlenmeyer foi então resfriado até a temperatura ambiente e em seguida foi

adicionado 100 mL de metanol. A titulação foi realizada com uma solução de HCl 1 mol.L⁻¹, utilizando azul de bromofenol como indicador. A partir do volume de ácido consumido na titulação, calculou-se a massa necessária de água e de hidrato de hidrazina para realizar a etapa de dispersão e extensão da cadeia polimérica.

Para essa última etapa, então, o aquecimento e a atmosfera de nitrogênio foram retirados, e a água deionizada foi adicionada ao pré-polímero neutralizado sob uma vigorosa agitação. Depois da dispersão, foi adicionada uma quantidade suficiente de hidrazina para reagir com os grupos isocianato livres, de modo que a reação continuasse com agitação constante por mais 30 minutos.

Finalmente, depois da reação, a dispersão formada foi filtrada em tela de nylon para eliminação das partículas grosseiras, vertida em um molde de polipropileno, e foi colocada para secar a temperatura ambiente até a completa evaporação da água e formação dos filmes.

3.3 Preparações dos nanocompósitos de poliuretano nanocristais de celulose

Os nanocompósitos foram preparados para conterem 1 % de nanocristais de celulose em relação à massa dos reagentes utilizados na etapa de pré-polimerização (1% m/m). Os nanocristais foram adicionados às matrizes poliméricas de poliuretano em três momentos diferentes, dando origem a nanocompósitos distintos.

Na primeira síntese, os nanocristais de celulose liofilizados foram misturados ao PPG 1000 e ao PPG 2000 e mantidos em agitação por um período de 24 horas. Em seguida, foram adicionados aos demais reagentes do polímero e a síntese foi realizada da mesma forma da dispersão aquosa de poliuretano puro. O material obtido por esse método de preparação foi identificado com o seguinte código: WPU/NCC-P.

Na segunda síntese, os nanocristais de celulose foram adicionados, na forma de dispersão aquosa, ao polímero neutralizado juntamente com a água no momento de dispersão. Em seguida, o processo de extensão de cadeia com hidrato de hidrazina foi realizado. O material foi identificado como WPU/NCC-E.

Na terceira síntese, os nanocristais de celulose foram adicionados na forma de dispersão aquosa, no final da síntese do poliuretano, após o processo de filtração. A dispersão contendo os nanocristais de celulose foi mantida em agitação durante 24 horas. O material foi identificado como WPU/NCC.

Os filmes dos compósitos foram preparados, vertendo-se as dispersões aquosas nos moldes de polipropileno. As mesmas foram mantidas em temperatura ambiente até completa evaporação da água.

3.4 Ensaios de degradação

Para a realização dos testes de degradação, foram preparadas duas soluções: uma solução tampão de pH = 7.4, e uma outra solução de hidróxido de sódio 3% m/v.

Para os ensaios com a solução tampão, os filmes de PU puro e de PU com 1% m/m de nanocristais de celulose adicionados na etapa de polimerização, extensão da cadeia e no final da reação foram cortados em pedaços pequenos, pesados e imersos na solução, na qual ficaram em repouso por 7, 15, 30 e 90 dias em uma estufa a 37 °C.

Para os ensaios com a solução de hidróxido de sódio, os mesmos filmes utilizados nos ensaios de degradação com a solução tampão foram, da mesma forma, cortados em pedaços pequenos, pesados e imersos na solução alcalina, na qual ficaram em repouso por 1, 2, e 7 dias em uma estufa a 37 °C.

Todos os testes foram realizados em triplicata, para que fosse possível obter resultados mais precisos, como é possível verificar na figura a seguir, Figura 9.

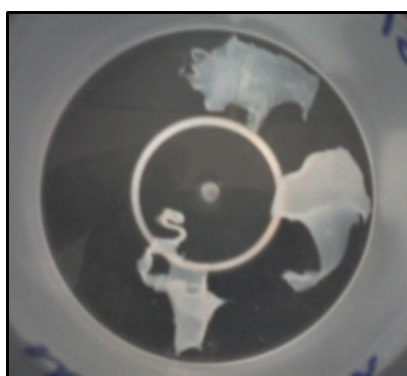


Figura 9 – Imagem do ensaio de degradação.

Após serem retirados das soluções, os pedaços dos filmes de poliuretano foram secos na estufa por 48 h, e em seguida, foram pesados novamente. Por fim, utilizando a equação a seguir, foi realizado o cálculo pra determinar a porcentagem de material remanescente.

$$\%_{\text{remanescente}} = 100 - \left(\frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 01})$$

3.5 Técnicas de caracterização

3.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas entre 14290 e 200 cm^{-1} . A radiação infravermelha causa alteração nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. (BARBOSA, 2007) Embora o espectro de FTIR seja específico para cada molécula, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de alguns grupos funcionais que permitem a obtenção, através de um simples exame do espectro e consulta às tabelas, de informações estruturais úteis para a identificação de substâncias. (CIENFUEGOS, VAITSMAN, 2000) A área de aplicação da espectroscopia de absorção na região do infravermelho abrange o estudo de polímeros, identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, análise de misturas complexas como gasolina e poluentes atmosféricos, controle de qualidade de diversos produtos, etc. (BARBOSA, 2007)

Foram feitos espectros de FTIR da amostra pura de poliuretano, WPU, e dos compósitos de WPU/NCC-P, WPU/NCC-E e WPU/NCC antes e depois dos ensaios de degradação.

As análises foram realizadas no CEFET-MG, com equipamento da marca Shimadzu Corporation, modelo IRPrestige-21, equipado com Transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR.

3.5.2 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante. O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento a velocidades na faixa de 5 a 15 °C/min. (LUCAS *et al.*, 2001)

No trabalho em questão, as amostras foram analisadas com o equipamento da marca Shimadzu TG/DTA 60H em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 15 °C/min com variação de temperatura no intervalo de 40 °C a 700 °C e uso de cadinho de alumina.

A técnica de termogravimetria foi realizada para a amostra pura de poliuretano, WPU e para os nanocompósitos WPU/NCC-P, WPU/NCC-E e WPU/NCC antes da degradação e após 7 e 90 dias de degradação em solução alcalina e tampão, respectivamente.

3.5.3 Microscopia óptica

A microscopia óptica consiste em analisar a superfície da amostra fornecendo uma imagem que é produzida pela interação entre a luz e a amostra, com um campo de observação bem amplo. A técnica permite a análise da superfície do material no qual podem ser observadas incrustações, riscos e pontos de penetração. (LEITE *et al.*, 2010)

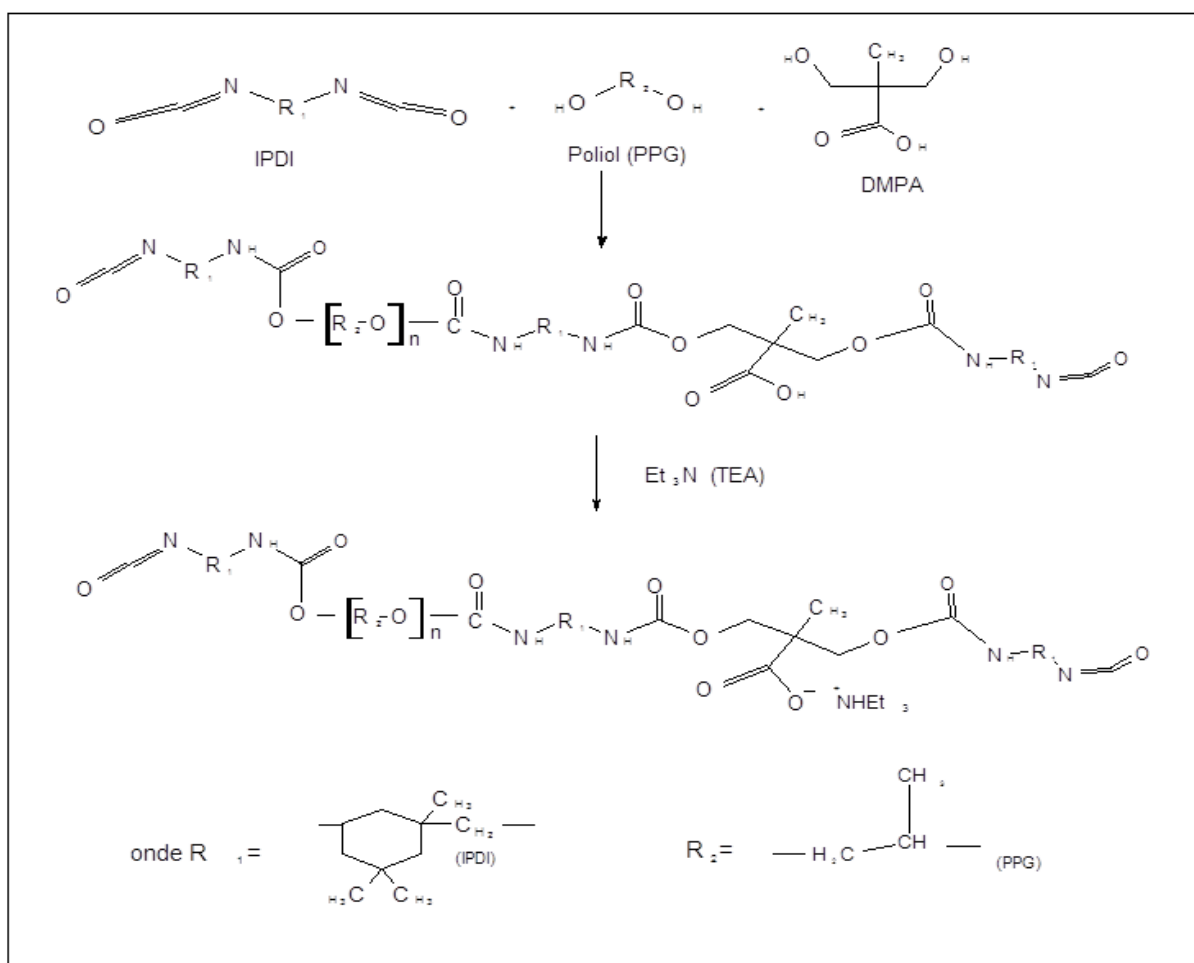
A técnica foi realizada na UFMG no Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom), onde utilizou-se um microscópio óptico da marca Leica, modelo DM 2500M, no modo transmissão e com lente de aumento de 10 vezes. Foram feitas imagens do filme de PU puro e dos filmes dos nanocompósitos antes da degradação e após 7 de degradação em solução alcalina de NaOH e 90 dias de degradação em solução tampão de pH=7,4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Considerações sobre a síntese

Seguindo a metodologia para obtenção de dispersões aquosas de poliuretano, foi realizada a etapa de polimerização na qual os reagentes iniciais PPG 1000, PPG 2000, DMPA e IPDI reagiram por cerca de 4 horas, seguido da neutralização dos grupos carboxílicos do DMPA com a adição de TEA. A representação esquemática da reação está mostrada na Figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática da reação de polimerização



do poliuretano. Fonte: (SILVA, 2011)

Antes da neutralização do pré-polímero com trietilamina, foi determinado o teor de NCO residual para cada síntese. O valor teórico de NCO residual corresponde a 7,59%, e os valores encontrados para as sínteses realizadas estão representados, a seguir, na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores experimentais de % NCO livre.

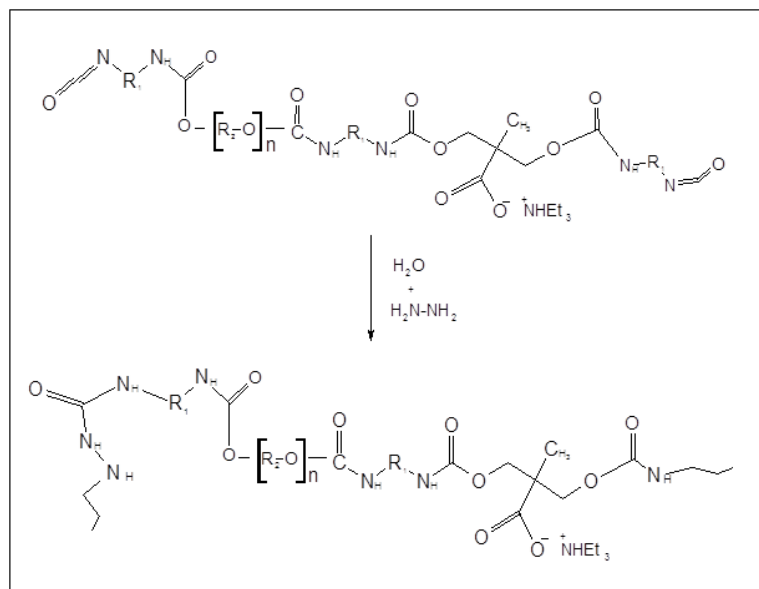
Síntese	NCO livre (%)
WPU	8,90
WPU/NCC-PP	6,42
WPU/NCC-P	7,89
WPU/NCC	8,90

Fonte:(SILVA, 2011).

O compósito WPU/NCC foi produzido através da mistura de nanocristais de celulose ao poliuretano, por isso apresenta a mesma % NCO residual de WPU. A variação no valor da % NCO calculada após a finalização da primeira etapa de cada síntese pode estar relacionada à temperatura que é rigorosamente controlada durante a síntese e somente variações mínimas são permitidas, pois afeta diretamente na viscosidade da mistura, que ao aumentar, dificulta o controle de agitação do material. (SILVA, 2011)

A etapa de extensão de cadeia do poliuretano foi realizada somente após o cálculo da quantidade de hidrato de hidrazina, que está relacionada à % NCO livre de cada síntese. A Figura 11 possui a representação esquemática da reação que ocorre nesta etapa.

11 -



Figura

Representação esquemática da reação de extensão de cadeia do poliuretano. Fonte: (SILVA, 2011)

Os filmes produzidos se caracterizavam por serem aparentemente semelhantes, todos apresentando transparência, como pode ser observado no filme de poliuretano puro mostrado na Figura 12. (SILVA, 2011)

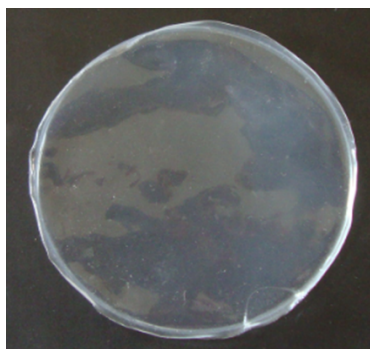


Figura 12 – Filme de poliuretano puro.

4.2 Ensaio de degradação

Para os ensaios de degradação em solução tampão, a variação da massa dos filmes de poliuretano puro e dos nanocompósitos de poliuretano e nanocristais de celulose está ilustrada na Figura 13. Como é possível observar, os materiais mais susceptíveis a esse tipo de degradação foram aqueles em os nanocristais de celulose foram adicionados no final da reação, após a filtração da dispersão (WPU/NCC). A poliuretana pura é menos estável à degradação hidrolítica do que os nanocompósitos no qual a adição dos nanocristais de celulose ocorreu no início da reação (WPU/NCC - P) e na etapa de dispersão e extensão da cadeia (WPU/NCC-E).

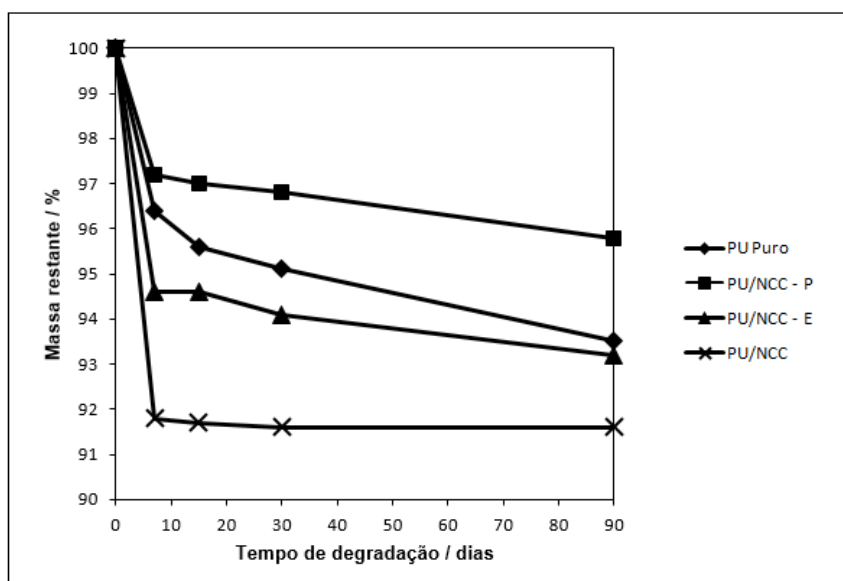


Figura 13 – Teste de degradação hidrolítica em solução tampão para os filmes de PU.

A intensidade da degradação hidrolítica de um polímero está relacionada com a hidrofiliabilidade do mesmo. Quanto maior for a sua hidrofiliabilidade, mais rápida e mais eficiente será a sua degradação, pois a água penetrará mais facilmente na matriz. (MONDAL E MARTIN, 2012) No caso dos nanocompósitos de poliuretano e nanocristais de celulose é possível observar que a presença dos nanocristais aumenta a hidrofiliabilidade do polímero, tornando-o mais susceptível à degradação. Porém, analisando a Figura 13 é possível observar que o nanocompósito no qual os NCC foram adicionados no início da reação, na etapa de polimerização (WPU/NCC - P), foi o menos agredido pela solução tampão. Duas hipóteses podem ser usadas para explicar esse resultado: (i) as interações químicas das nanocargas com a matriz polimérica para esse caso são muito intensas e reduzem a disponibilidade dos grupos polares levando a uma diminuição da hidrofiliabilidade do nanocompósito, (ii) pode haver uma maior concentração de nanocristais de celulose na superfície dos nanocompósitos, formando uma espécie de rede entre essas cargas, que dificulta a absorção da solução aquosa, diminuindo assim sua hidrofiliabilidade. Já para os demais compósitos as interações entre a matriz e a carga são diferentes, proporcionando uma maior acessibilidade da matriz polimérica, favorecendo a absorção da solução aquosa pelos filmes tornando-os mais susceptíveis à degradação.

Além disso, os resultados apontam que as perdas de massa entre 3% e 8% ocorreram principalmente durante os 30 primeiros dias. Do dia 30 ao dia 90 não foi observada perda de massa significativa para nenhum dos polímeros produzidos. De acordo com trabalhos anteriores relacionados com o assunto, os resultados demonstram que os filmes se encontram na fase de indução da degradação, na qual ocorrem cisões aleatórias dos segmentos, sem uma perda expressiva de massa. Os processos de degradação baseados em reações de hidrólise podem ser acelerados aumentando-se a temperatura ou submetendo as amostras a uma solução alcalina. (AYRES et al., 2007)

Nesse trabalho, o processo de degradação hidrolítica foi acelerado com uma solução alcalina 3% m/m. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 14.

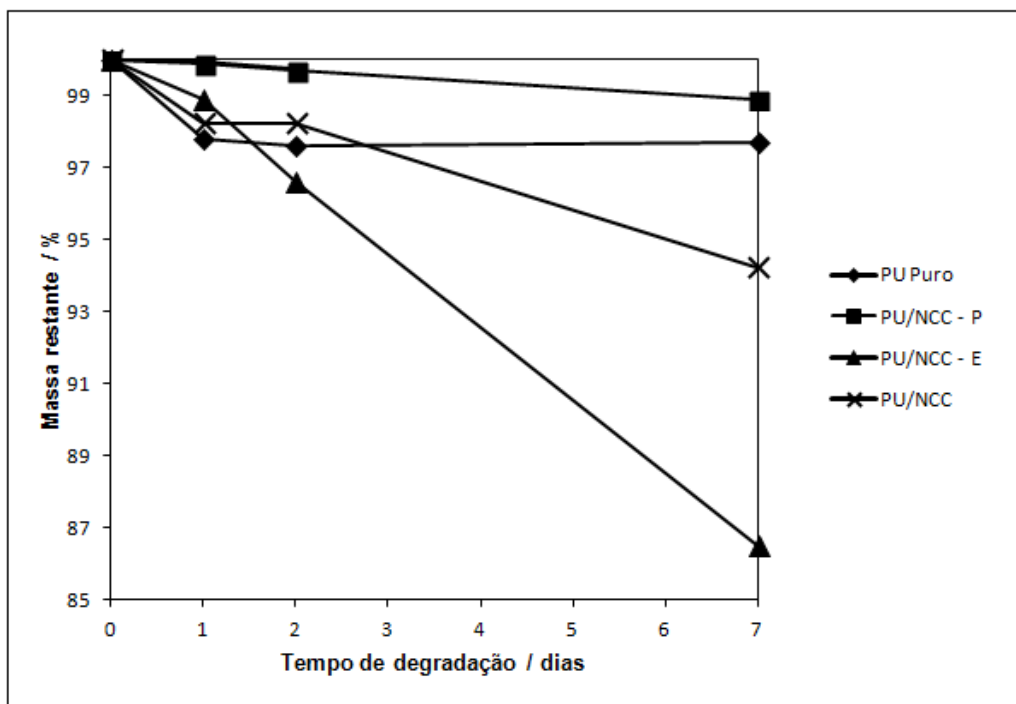


Figura 14 - Teste de degradação hidrolítica em solução alcalina para os filmes de PU.

Os resultados mostram que após 7 dias os nanocompósitos chegaram a perder 14% da massa, e que, novamente, os filmes nos quais os NCC foram adicionados na etapa de extensão da cadeia (WPU/NCC-E) e no final da reação (WPU/NCC) foram os mais susceptíveis à degradação, confirmando os resultados anteriores, além de confirmarem também a tendência de que a PU é menos susceptível à degradação que o nanocompósito PU/NCC-P. Dessa forma, a degradação hidrolítica dos nanocompósitos de WPU/NCC é fortemente influenciada pelo modo como essas cargas interagem com a matriz.

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada para o poliuretano puro, WPU, e também para os compósitos, sendo obtidos os espectros mostrados na Figura 15.

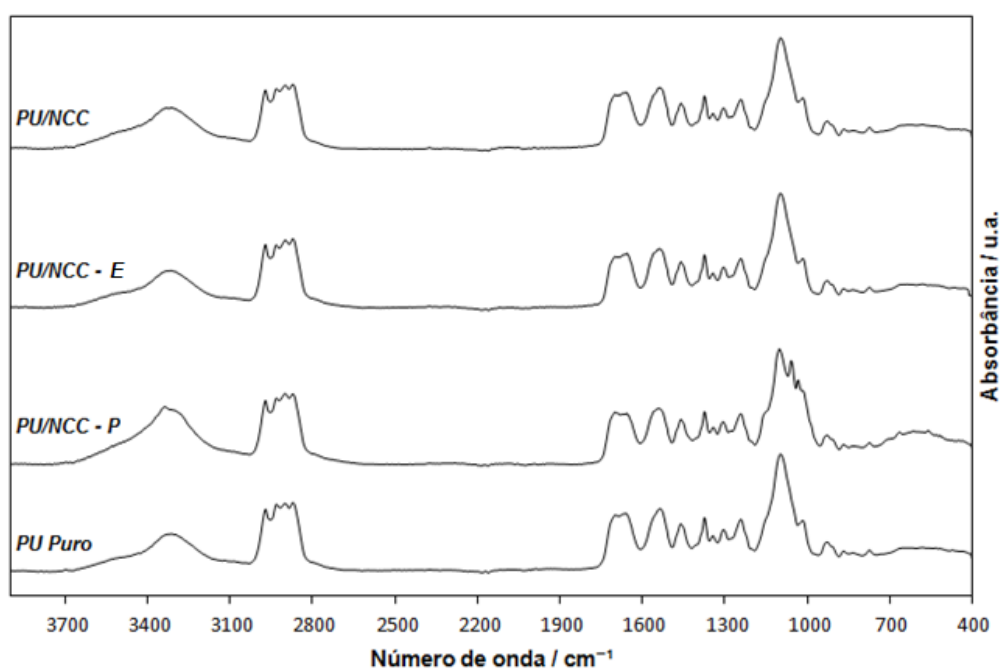


Figura 15 – Espectros de FTIR para os filmes de poliuretano antes da degradação.

Em todos os espectros de FTIR foi verificada a inexistência da banda em torno de 2267 cm⁻¹ associada à ligação tripla do grupo CO, devido à ressonância existente no grupamento N=C=O. Esse fato indica que todo o NCO foi consumido e a reação pode ser considerada completa. Outra observação importante é a formação dos grupos uretânicos que é evidenciada pela banda próxima a 1630 cm⁻¹, correspondente ao grupo amida, bem como em 3300 cm⁻¹, associada ao estiramento ligações N-H. (SILVA, 2011).

A Figura a seguir, mostra os espectros FTIR dos filmes degradados em solução tampão.

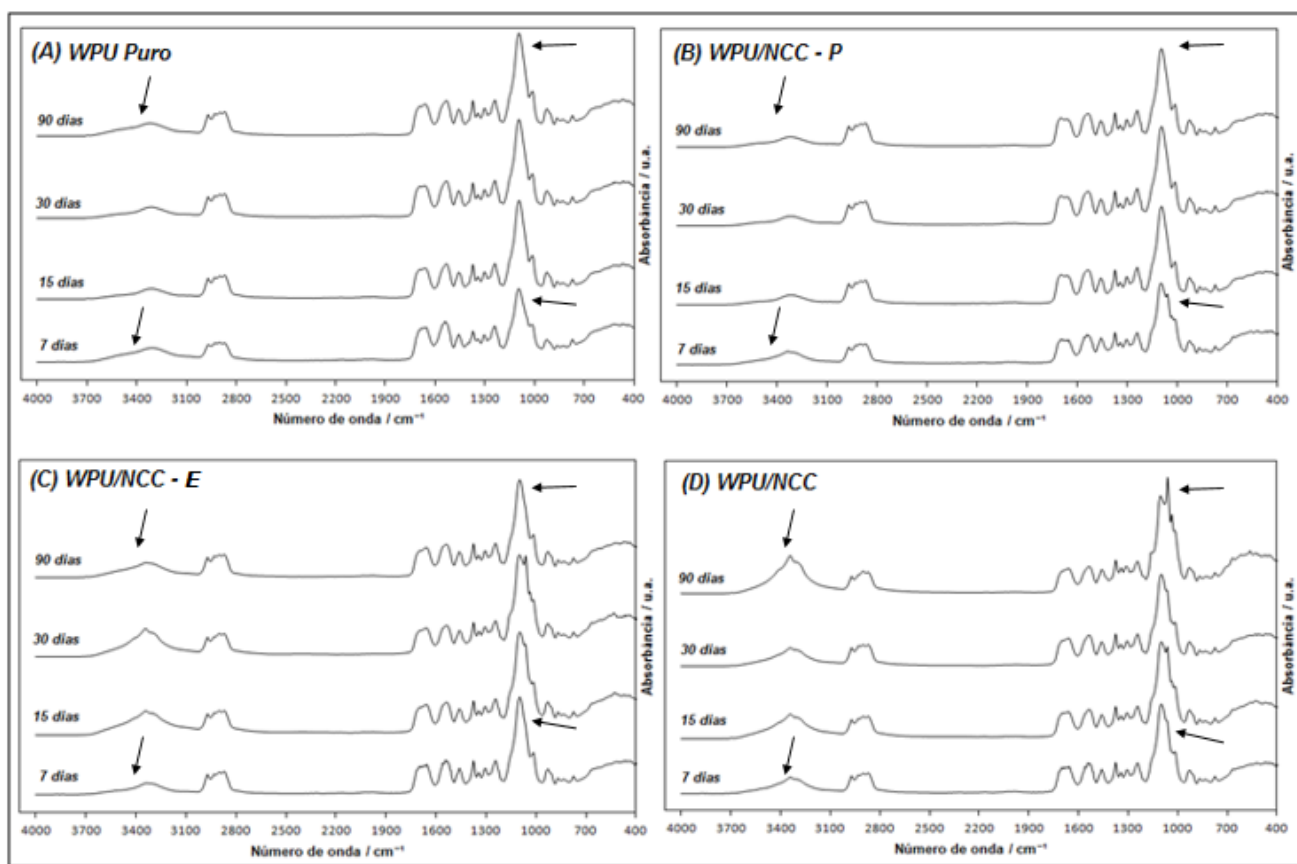


Figura 16 – Espectros de FTIR para os filmes de poliuretano degradados em solução tampão.

As principais diferenças observadas nos espectros se encontram destacadas por setas na Figura 16 e serão discutidas detalhadamente a seguir.

De acordo com a Figura 16, é possível observar que ao longo do tempo de degradação, ocorreram poucas variações nos espectros de FTIR dos filmes de PUs. Porém, comparando os espectros produzidos após 7 dias de degradação com os espectros produzidos após 90 dias, para o caso da solução tampão, é possível perceber que as bandas que correspondem à vibração de estiramento das ligações N-H (3400 cm^{-1}) e das ligações C-O-C (1100 cm^{-1}) sofreram mudanças no seu perfil, indicando que houve algum tipo de reação química envolvendo esses grupamentos. De acordo com alguns autores, durante a degradação por solução tampão ocorre a quebra das ligações uretânicas formando amina, álcool e gás carbônico, como está representado a seguir, na Figura 17. (MONDAL, MARTIN, 2012)

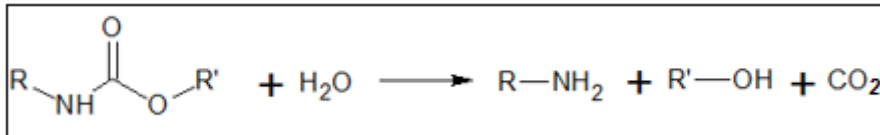


Figura 17 – Reação de hidrólise do grupo uretano. Fonte: (MONDAL, MARTIN, 2012)

A Figura 18 mostra os espectros FTIR dos filmes degradados em solução alcalina.

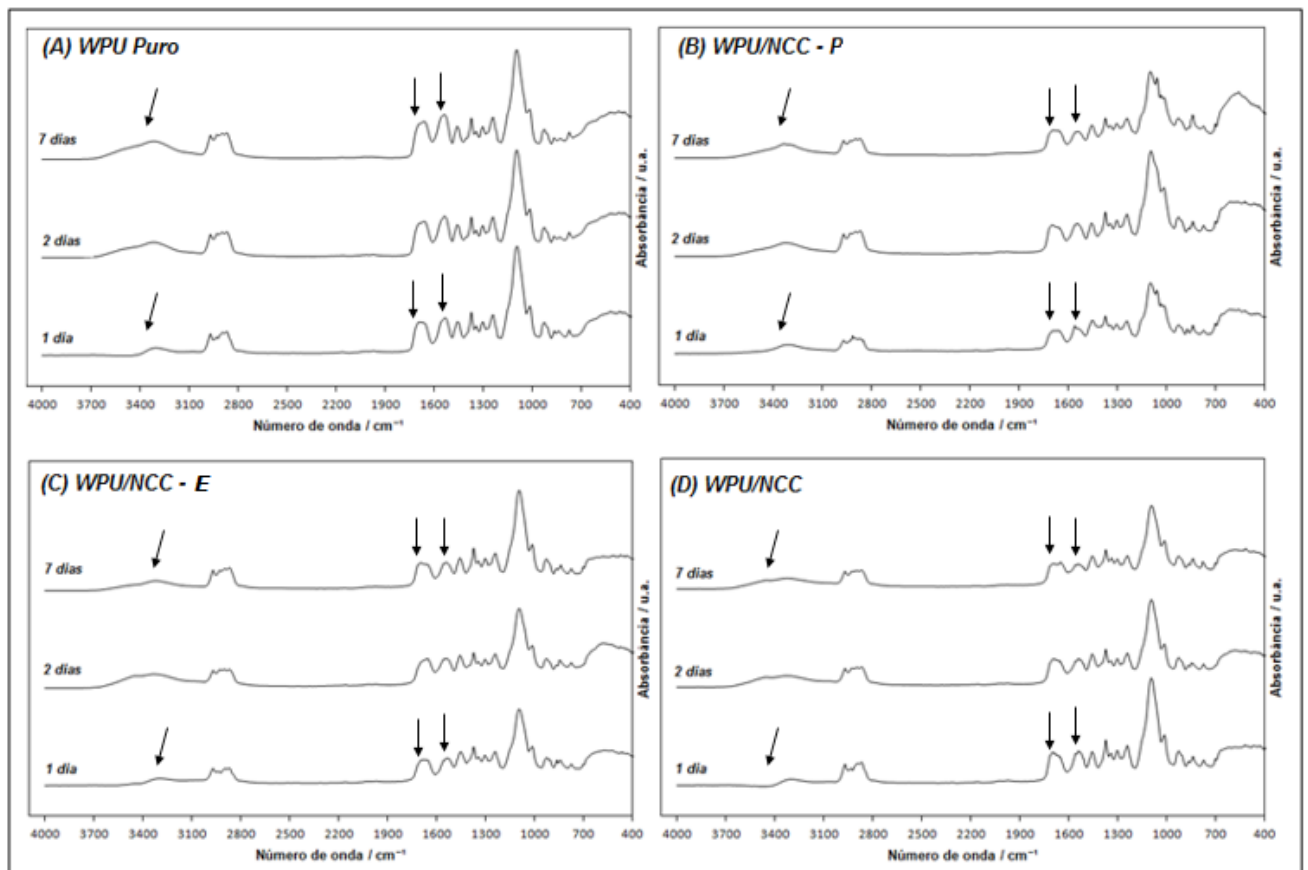


Figura 18 – Espectros de FTIR para os filmes de poliuretano degradados em solução alcalina.

Como é possível observar, assim como no caso da degradação por solução tampão, ao longo do tempo de degradação, existe pouca variação no perfil dos espectros de FTIR dos filmes dos nanocompósitos. Porém, comparando os espectros produzidos após 7 dias de degradação com o espectro produzido após 1 dia, é possível perceber que as bandas que correspondem à vibração de estiramento da ligação C=O da uretana, em 1725 cm^{-1} , e à vibração de estiramento e deformação da ligação N-H, em

3400 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} , respectivamente, sofreram algumas mudanças, indicando que houve algum tipo de reação química. A quebra da ligação da poliuretana ocorre porque o hidróxido de sódio ataca rapidamente a ligação uretânica para formar uma amina e um poliol com a liberação de carbonato de sódio, como demonstrado na Figura 19. A possibilidade de formação de ligações químicas entre os nanocristais de celulose e o polímeros durante a etapa de polimerização foi considerada, podendo essas ligações serem os pontos mais frágeis da estrutura quando em presença da solução alcalina.

A banda de absorção 1100 cm^{-1} presente nos espectros de FTIR (Figura 18) dos nanocompósitos WPU/NCC-P com diferentes tempos de degradação apresentam modificações que não foram observadas nos demais espectros, incluindo a presença de um maior número de ombros. Esses ombros podem estar associados a uma concentração mais elevada de nanocristais de celulose na superfície dos nanocompósitos WPU/NCC-P. Como a técnica de caracterização utilizada foi FTIR-ATR, a absorção dos grupos presentes na superfície são favorecidas, uma vez que a penetração do feixe na amostra é cerca de 1 e 6 μm dependendo do aparato utilizado.

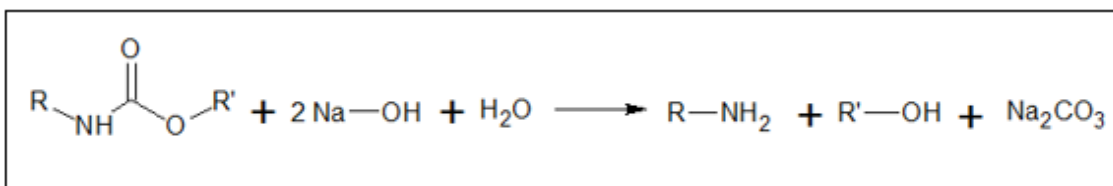


Figura 19 – Reação de hidrólise do grupo uretano em solução alcalina. Fonte: (MONDAL, MARTIN, 2012)

4.3.2 Termogravimetria

Os polímeros, quando submetidos a um tratamento térmico sofrem ruptura das ligações químicas nas cadeias principal e laterais. Essas modificações são evidenciadas pela diminuição na massa molar com evolução de produtos voláteis (LUCAS *et al.*, 2001).

Os filmes de poliuretano puro, os nanocompósitos WPU/NCC, WPU/NCC-P e WPU/NCC-E e os nanocristais de celulose foram caracterizados através de análise termogravimétrica para avaliar a

estabilidade térmica destes materiais. A Figura 20 representa as curvas de TGA das amostras estudadas.

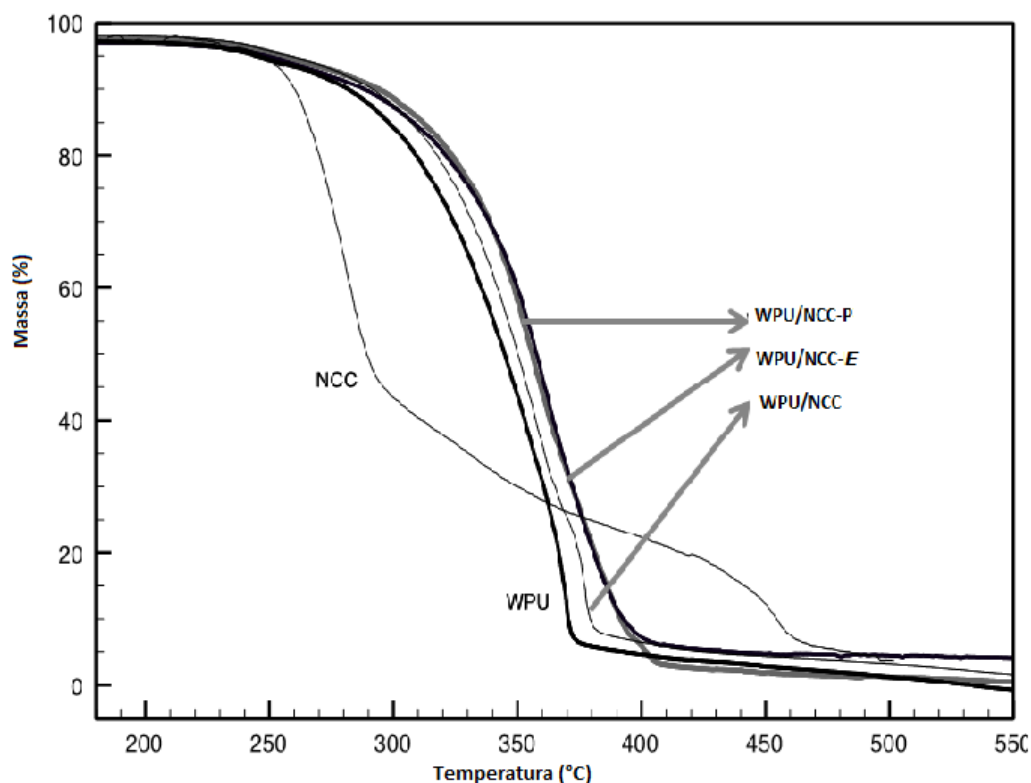


Figura 20 – Curvas termogravimétricas para as amostras WPU, WPU/NCC-P, WPU/NCC-E e WPU/NCC. Fonte: (SILVA, 2011)

Os nanocristais de celulose se decompõem em pelo menos três estágios de degradação, sendo o segundo acoplado. Tanto a WPU quanto os nanocompósitos apresentaram apenas um estágio de perda de massa. O poliuretano é termicamente mais estável que os nanocristais de celulose, ou seja, sua degradação ocorre em temperaturas mais altas em relação aos NCC. (SILVA, 2011)

Os nanocristais de celulose por serem menos estáveis, poderiam ter desestabilizado os nanocompósitos, diminuindo a temperatura de degradação dos mesmos, entretanto foi observado o contrário, ou seja, a temperatura de degradação dos nanocompósitos foi superior à temperatura do poliuretano puro. A inserção dos nanocristais de celulose na etapa de pré-polimerização, polimerização e também na etapa final da reação pode ter ocasionado interações termicamente mais estáveis, que necessitam de maior energia térmica para serem rompidas. (SILVA, 2011)

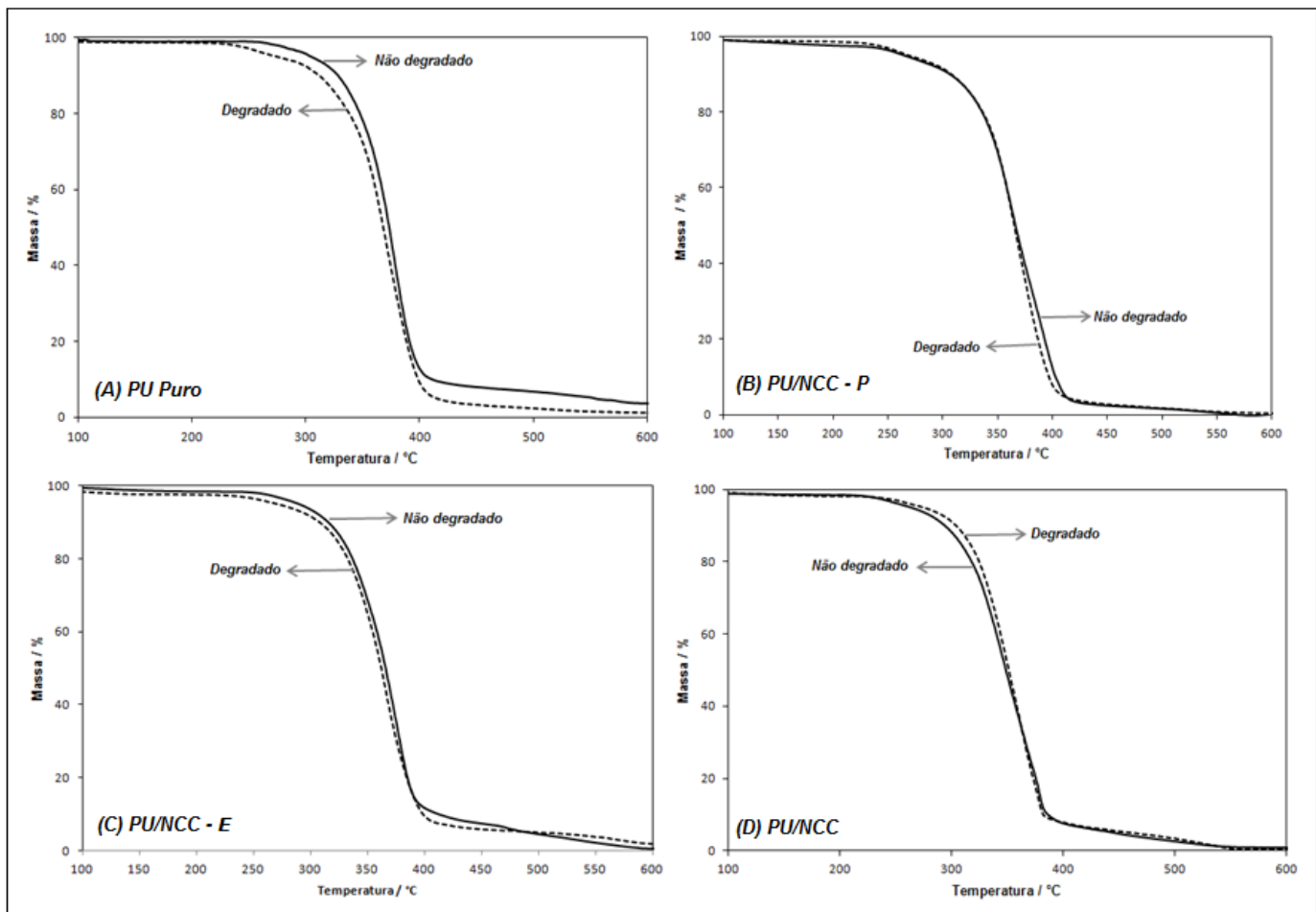


Figura 21 – Curvas de TG para os filmes de PU antes e depois da degradação por solução tampão.

A Figura 21 compara as curvas termogravimétricas dos filmes antes e após a degradação em solução tampão. Nesse caso, é possível observar uma suave alteração na curva de TG dos filmes degradados, WPU e WPU/NCC-E em relação aos filmes não degradados. Para as curvas de TG dos nanocompósitos WPU e PU/NCC pode-se dizer que não houve perda de estabilidade térmica. Já para as curva de termogravimetria dos filmes degradados em solução alcalina (Figura 22) é possível observar que ocorreu uma alteração na estabilidade térmica dos mesmos, principalmente dos filmes mais susceptíveis à degradação (PU/NCC – E e PU/NCC), indicando que os compósitos degradados perderam estabilidade quando comparados com os não degradados.

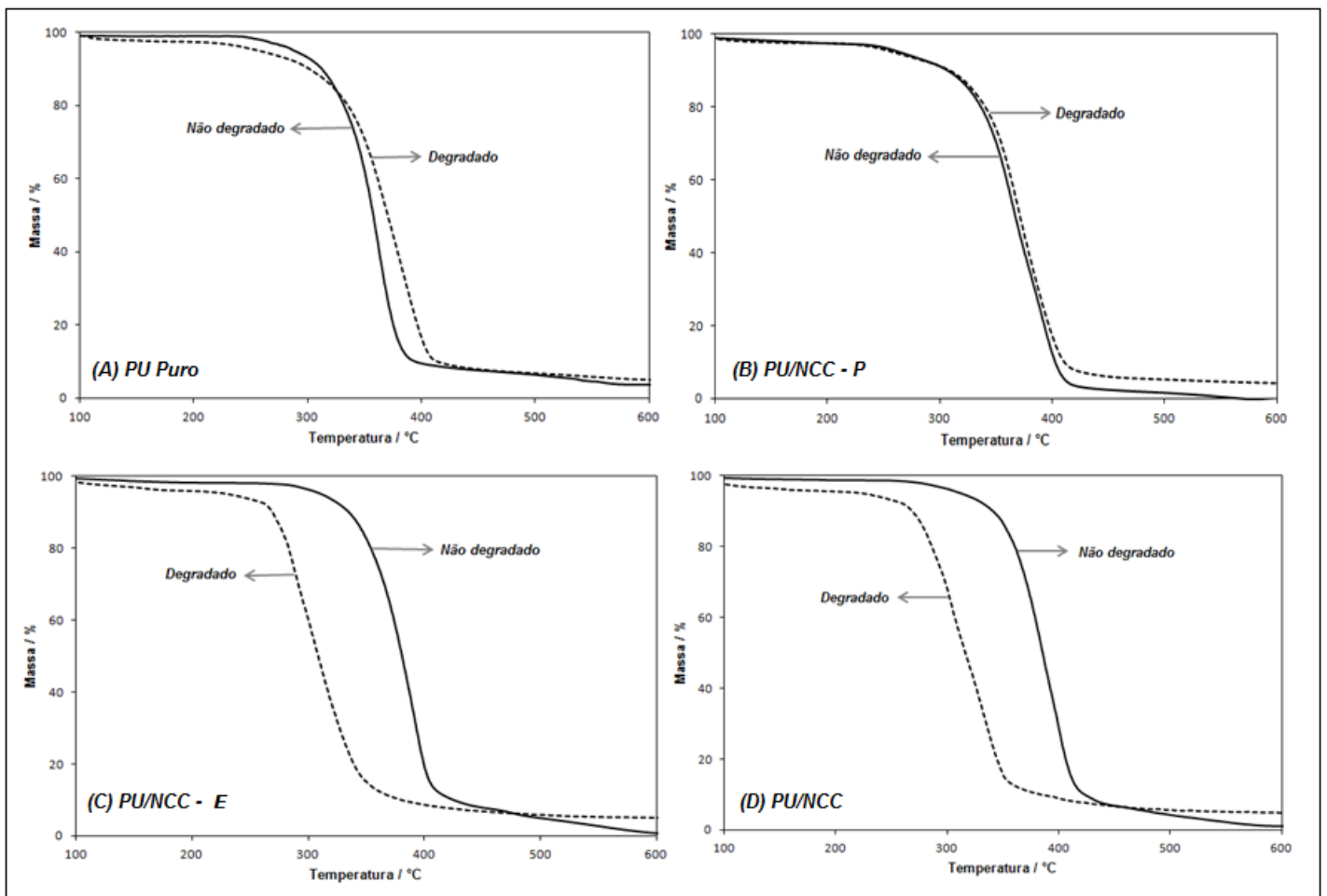


Figura 22– Curvas de TG para os filmes de PU antes e depois da degradação por solução alcalina.

A Tabela 3 relaciona a temperatura de degradação *on set* com a porcentagem de massa perdida para as amostras que não foram degradadas e para as que foram degradadas em solução tampão e alcalina. Os resultados mostram que os nanocompósitos mais susceptíveis à degradação, ou seja, aqueles em que os nanocristais de celulose foram adicionados na etapa de extensão da cadeia e na etapa final (PU/NCC-E e PU/NCC) realmente apresentaram menores temperaturas de decomposição após serem expostos às soluções alcalina e tampão, e são, portanto, menos estáveis do que as demais amostras. Para os demais compósitos não foi observada uma diferença significativa entre as temperaturas de decomposição, indicando que antes e após da degradação a estabilidade térmica dos mesmos manteve-se praticamente constante. Também é

possível perceber a porcentagem de massa perdida variou em torno de 90 a 96%. A degradação ocorreu em apenas um estágio e quase toda a massa da amostra foi perdidas.

Tabela 3– Relação entre a temperatura de decomposição e a porcentagem de massa perdida das amostras não degradadas e degradadas em solução tampão e alcalina.

Amostra	Tipo de degradação	T on set (°C)	Massa perdida (%)
PU Pura	Sem degradação	323	90,5
	Solução tampão	338	95,7
	Solução alcalina	343	90,1
PU/NCC-P	Sem degradação	331	96,5
	Solução tampão	328	95,9
	Solução alcalina	333	92,5
PU/NCC-E	Sem degradação	326	90,9
	Solução tampão	323	93,6
	Solução alcalina	243	90,6
PU/NCC	Sem degradação	345	92,5
	Solução tampão	359	93,1
	Solução alcalina	274	90,3

Os resultados das análises térmicas indicam, mais uma vez, que ocorreu reação química com a espécie em questão. Além disso, foi possível confirmar que o método de preparação dos nanocompósitos influencia no mecanismo de degradação dos mesmos.

4.3.3 Microscopia óptica

A Figura 23 ilustra as imagens obtidas por microscopia óptica para os filmes de poliuretano que não foram degradados.

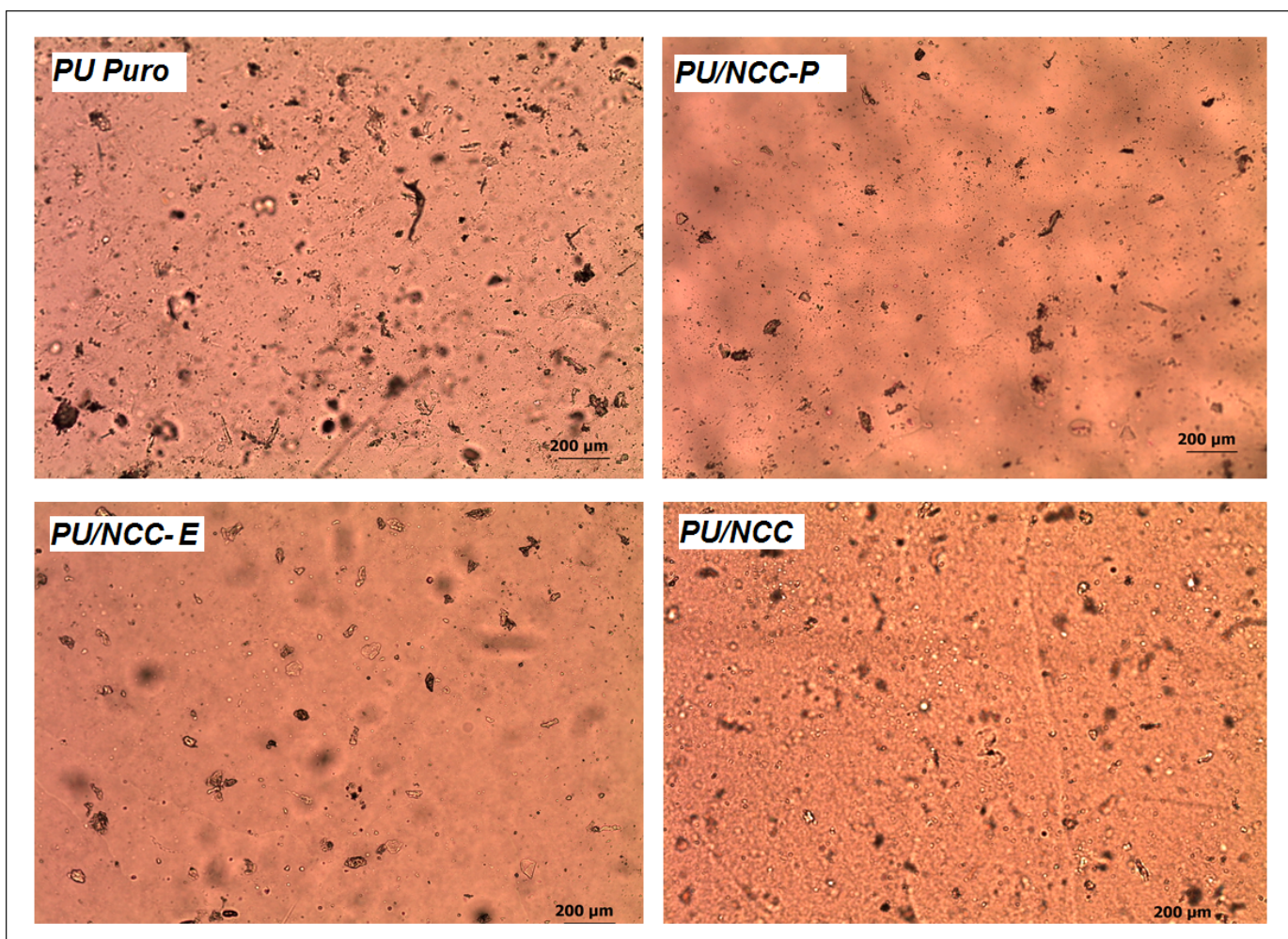


Figura 23 - Imagem de microscopia óptica dos filmes de PU antes da degradação.

Segundo a Figura 23 é possível perceber que as superfícies dos compósitos e do filme de PU puro são bastante semelhantes e se caracterizam por serem homogêneas, aparentemente. A presença de pequenos pontinhos pretos na imagem se refere a pequenas partículas de poeira e sujeiras localizadas na superfície dos filmes.

Para os filmes degradados em solução tampão após 90 dias de exposição, foram obtidas as imagens demonstradas na Figura 24.

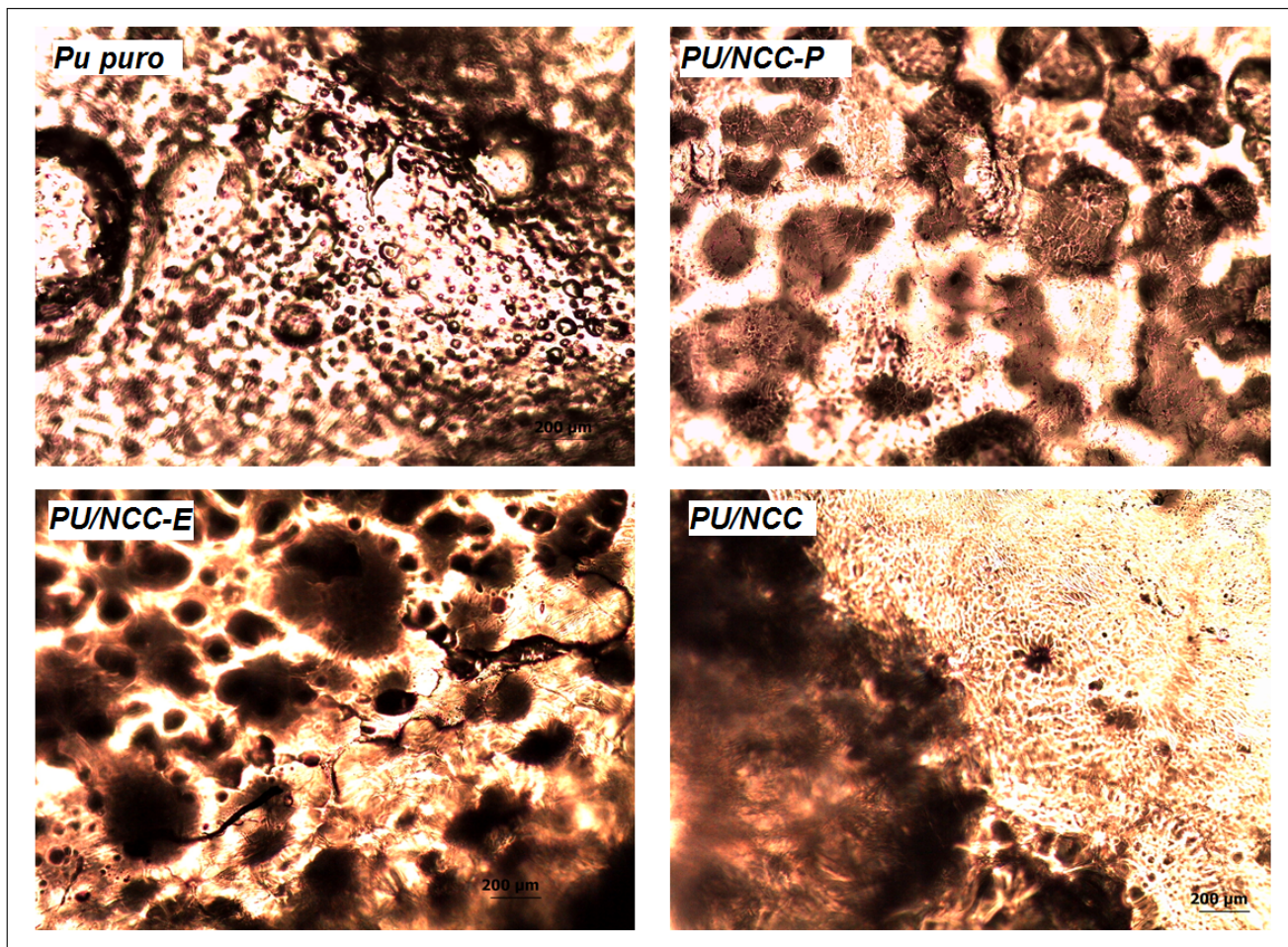


Figura 24 - Imagem de microscopia óptica dos filmes de PU após a degradação em solução tampão.

Analisando as imagens mostradas na Figura 24 é possível perceber a presença de algumas trincas, indicando que ocorreu dano na superfície dos materiais. Além disso, para o compósito mais susceptível à degradação em solução tampão, PU/NCC, observou-se pequenas cavidades na superfície, confirmando que a degradação desse compósito foi mais significativa quando comparada com os demais filmes.

A Figura 25 apresenta as imagens dos filmes que foram degradados em solução alcalina, após o período de 7 dias de degradação. Nas imagens é possível perceber a presença de pequenas cavidades em todas as amostras, principalmente no compósito em que os nanocristais de celulose foram adicionados no final da reação (PU/NCC). Esse fato demonstra que ocorreu degradação e que a solução alcalina é mais agressiva que a solução tampão.

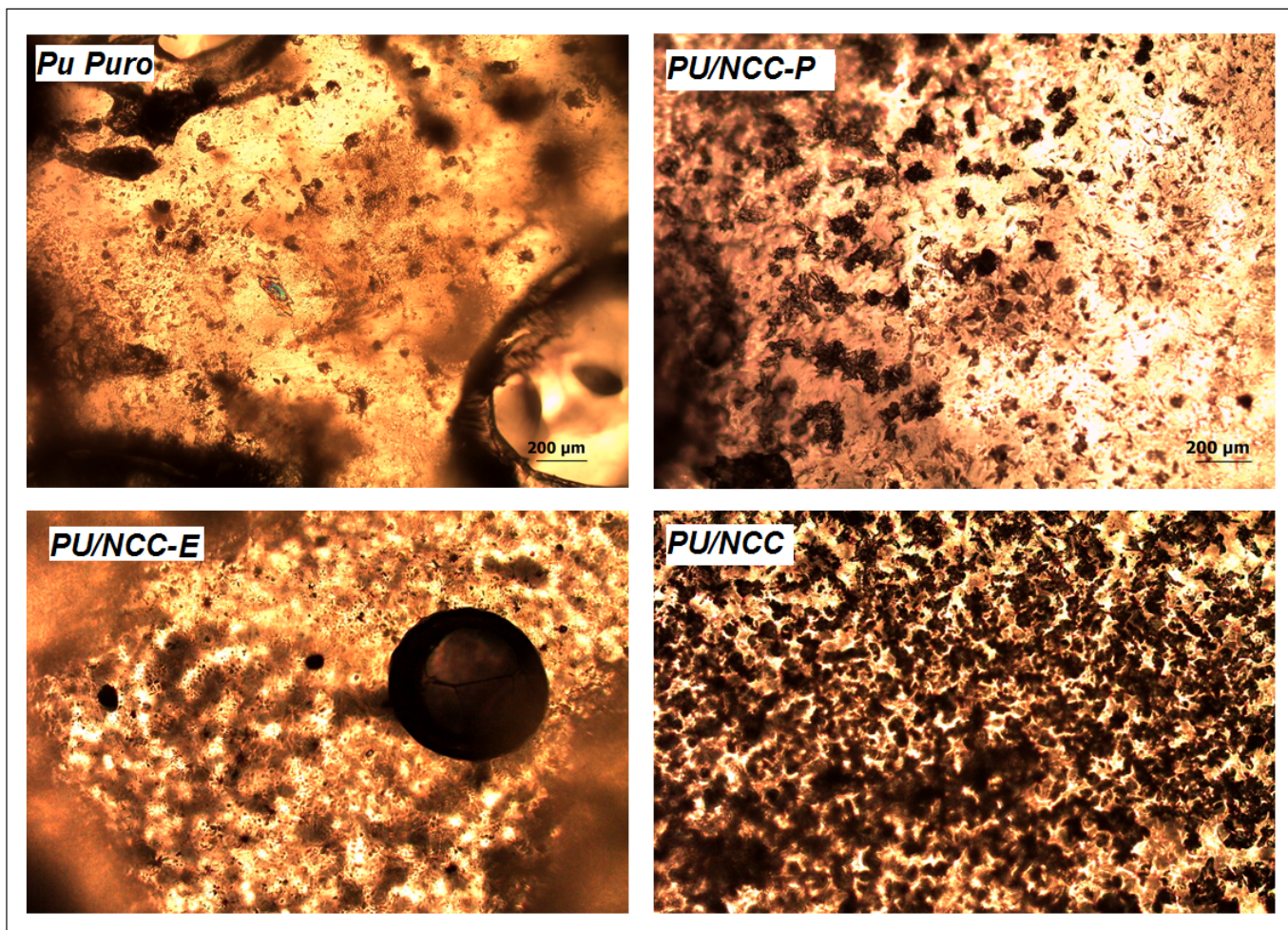


Figura 25 - Imagem de microscopia óptica dos filmes de PU após a degradação em solução alcalina.

Os resultados provenientes das análises das imagens obtidas pelo microscópio óptico confirmam a ocorrência da degradação, já que foi possível observar mudanças na superfície dos filmes. Ainda foi possível constatar que a solução alcalina causou danos maiores às superfícies das amostras comprovando ser mais agressiva do que a solução tampão.

5. CONCLUSÃO

Por meio desse estudo verificou-se que os filmes dos nanocompósitos sofreram degradação hidrolítica quando expostos a soluções tampão ou alcalinas. A quantidade de massa perdida foi diferente para os nanocompósitos contendo os mesmos teores de carga, considerando um mesmo tempo de reação. Isso indica que o método de preparação dos

nanocompósitos influencia no mecanismo de degradação dos mesmos, podendo levar desde perda de estabilidade até uma melhoria da mesma, isso provavelmente deve estar associado ao grau de dispersão ou as interações presentes nos nanocompósitos.

Com os experimentos de FTIR, foi observado que após a exposição dos filmes a soluções tampão e alcalina, ocorreram mudanças no perfil de algumas bandas do espectro, indicando que houve reação química em alguns grupos. A principal reação que ocorre na hidrólise de poliuretanos é a quebra da ligação uretânica formando aminas, polióis e gás carbônico para a degradação em solução tampão, e aminas, polióis e carbonatos de sódio para a degradação em solução alcalina.

Os filmes degradados também apresentaram valores de temperatura de degradação semelhantes aos dos filmes não degradados, no caso da exposição à solução tampão, mas apresentaram valores de temperatura de degradação distintos após a exposição à solução alcalina, indicando que, nesse caso, os filmes são termicamente menos estáveis. Isto evidencia a formação de fragmentos termicamente menos estáveis gerados a partir da hidrólise dos nanocompósitos e do polímero puro.

Além disso, as imagens obtidas por microscopia óptica revelou mudanças na superfície dos filmes degradados, como rachaduras e pequenas cavidades, confirmando que ocorreu degradação, e que a solução alcalina é mais agressiva do que a solução tampão, já que os estragos causados nas superfícies das amostras expostas à solução de NaOH foram mais significativos.

Esses resultados indicam que os nanocompósitos de poliuretano e nanocristais de celulose podem ser sintetizados de forma ambientalmente mais correta, e, além disso, as propriedades de degradação hidrolítica podem ser manipuladas de acordo com o método de preparação dos nanocompósitos WPU/NCC.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, C. L., AKCELRUD, L. C. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Peso Molecular Controlado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 23-29, 1999.
- AYRES, E. ORÉFICE, R. L., YOSHIDA, M. I. Phase morphology of hydrolysable polyurethanes derived from aqueous dispersions. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 3510-3521, 2007.
- AYRES, E., ORÉFICE, R. L. Nanocompósitos Derivados de Dispersões Aquosas de Poliuretano e Argila: Influência da Argila na Morfologia e Propriedades Mecânicas. **Polímeros**, v. 17, p. 339-345, 2007.
- BAI, W.; HOLBERY, J.; LI, K. A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution. [Cellulose](#). vol. 16, nº 3, p. 455-465, 2009.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª ed. Viçosa: UFV, 2007
- BERLIOZ, S.; MOLINA-BOISSEAU, S.; NISHIYAMA, Y.; HEUX, L. Gas-phase surface esterification of cellulose microfibrils and whiskers. **Biomacromolecules**. vol. 10, nº 8, p. 2144-2151, 2009.
- BULLERMANN, J. et al. Novel polyurethane dispersions based on renewable raw materials – Stability studies by variations of DMPA content and degree of neutralisation. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 4, p. 609-615, 2013.
- CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, vol. 31, nº 3, p. 159-164, 2009.
- CAO, X., DONG, H., LI, C. H. New nanocomposites materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. **Biomacromolecules**. v. 8, p. 899-904, 2007.

CHEN, Y.; LIU, C.; CHANG, P. R.; CAO, X.; ANDERSON, D. P. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**. vol. 76, p. 607–615, 2009.

CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência LTDA, 2000.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C.; ALVES, T. L.; GOMES, A. S. Síntese e caracterização de poliuretanos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado e diferentes diisocianatos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 4, p. 248-254, 2002.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C.; Santos, C. C.; Almeida, R. B. L. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos à base de copolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico). **Química Nova**, Vol. 31, No. 6, 1437-1443, 2008.

DEMARQUETTE, N. R., KAMAL, M. R. Comparação entre o método da gota pendente e o método da gota girante para medida da tensão interfacial entre polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 63-70, 1997.

DURÁN, N. et al. A minireview of cellulose nanocrystals and its potential integration as co-product in bioethanol production. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 56, p. 672-677, 2011.

GOETZ, L.; MATHEW, A.; OKSMAN, K.; GATENHOLM, P.; RAGAUSKAS, A. J. A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers. **Carbohydrate Polymers**. vol. 75, p. 85-89, 2009.

GRACIOLI, E. L. C. et al. Avaliação da bioestabilidade e citotoxicidade de poliuretano com potencial uso na área cardiovascular. In: Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. Natal, 2012.

HASANI, M.; CRANSTON, E. D.; WESTMAN, G.; GRAY, D. G. Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. **Soft Matter**. Vol. 4, p. 2238–2244, 2008.

HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, p. 245-252, 2002.

JOHAR, N., AHMAD, I. Morphological, thermal and mechanical properties of starch biocomposite films reinforced by cellulose nanocrystals from rice husks. **BioResources**, v. 7, p. 54-69, 2012.

KLOSS, J. R. **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ε-caprolactona)diol**. 2007. 203p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

LEITE, M. C. A. M. *et al.* Avaliação da biodegradação de compósitos de poli(ε-caprolactona) / fibra de coco verde. **Polímeros**, v. 20, p. 339-344, 2010.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.

MADBOULY, S. A., LENDLEIN, A. Degradable polyurethane/soy protein shape-memory polymer blends prepared via environmentally-friendly aqueous dispersions. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 297, n. 12, p. 1213-1224, 2012.

MEHL, H. **“Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de parta e polianilina: Síntese e caracterização”**. 2011. 123p. Tese (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MESQUITA, J. P.; DONNICI, C. L.; PEREIRA, F.V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. **Biomacromolecules** v. 11, p. 473–480, 2010.

MONDAL, S., MARTIN, D. Hydrolytic degradation of segmented polyurethane copolymers for biomedical applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 8, p. 1553-1561, 2012.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**. vol. 15, p.149–159, 2008.

MOTTA, F. C. **Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato de nanofluidos baseados em partículas de alumina-gama em água**. 2012. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

OLIVEIRA, V. M. S. **Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano**. 2008. 110p. Tese (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

OPREA, S. Influence of hard segment structure on degradation of cross-linked poly(ether urethanes) elastomers. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 42, p. 163-179, 2010.

ORGILÉS-CALPENA, E. et al. Characterization of polyurethanes containing different chain extenders. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 27, p. 145-160, 2011.

PETERSSON, L.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Dispersion and Properties of Cellulose Nanowhiskers and Layered Silicates in Cellulose Acetate Butyrate Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 112, p. 2001–2009, 2009.

PINTO, M. R. O.; JÚNIOR, M. M. A.; SILVA, S. M. I.; CARVALHO, L. H. Influência da adição e da modificação química de uma carga mineral nanoparticulada nas propriedades mecânicas e no envelhecimento térmico de compósitos poliuretano/sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. vol. 15, nº 4, p. 313-319, 2005.

SEPÚLVEDA, M. M. V. B. **Biodegradação de poliuretanos derivados de fontes renováveis**. 2010. 100p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança, Bragança.

SILVA, N. C. F. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de poliuretana e nanocristais de celulose**. 2011. 50p. Monografia – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. vol. 32, nº. 3, p. 661-671, 2009.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**. vol. 10, nº 2, p. 425–432, 2009.

SOUZA, D. R. S. **Preparação e caracterização de poliuretano à base de poli(ϵ -caprolactona) reforçado com nanocristais de celulose**. 2013. 95p. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

TEODORO, K. B. R. et al. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, p. 280-285, 2011.

THIELEMANS, W.; WARBEY, C. R.; WALSH, D. A. Permselective nanostructured membranes based on cellulose nanowhiskers. **Green Chemistry**. vol. 11, p. 531–537, 2009.

WANG, Y.; TIAN, H.; ZHANG, L. Role of starch nanocrystals and cellulose whiskers in synergistic reinforcement of waterborne polyurethane. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 80, p. 665–671, 2010.

YOON JANG, J. et al. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 196, p. 135-143, 2002.

ZIA, K. M., BHATTI, H. N., BHATTI, I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, n. 8, p. 675-692, 2007.