



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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO E
NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Natália Cristina Ferreira da Silva

**Belo Horizonte-MG
2011**



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

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO E
NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Natália Cristina Ferreira da Silva

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. João Paulo de Mesquita

Prof^a. Dr^a. Esther Maria Ferreira Lucas

Monografia aprovada em 24 de Novembro de 2011

**Belo Horizonte-MG
2011**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado e que com sua bondade me ofereceu a força e a perseverança necessária para a realização deste trabalho.

À minha família, em especial aos meus pais e irmão, que sempre me apoiaram e acreditaram em minha capacidade ao longo de toda essa jornada.

À Prof^a. Dr^a. Patrícia Santiago, pela sua orientação e paciência e por ter me dado a oportunidade de trabalhar com um conteúdo diferenciado e que somou muito em minha aprendizagem.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Oréfice, por ter permitido a execução deste trabalho, oferecendo todos os recursos necessários.

À Prof^a. Dr^a. Eliane Ayres, pela generosa ajuda, sem a qual não seria possível concluir este trabalho. Agradeço muito o seu apoio.

Ao Prof. Dr. Fabiano Vargas, por ter colaborado na realização do trabalho.

Aos meus amigos, em especial à Madalena Martins, pelo carinho, compreensão e apoio nos momentos difíceis.

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

LISTA DE ABREVIATURAS

- AFM – Microscopia de força atômica
- CFC – Clorofluorcarbonos
- DMPA – Ácido dimetilol propiônico
- FTIR – Espectroscopia de absorção na região de infravermelho com transformada de Fourier
- GPC – Cromatografia de permeação em gel
- HBI – Índice de ligação de hidrogênio
- HDI – Diisocianato de hexametileno
- RMN – Ressonância magnética nuclear
- HMDI – Diisocianato de 4,4' – diciclo-hexil-metileno
- HZ – Hidrato de hidrazina
- IPDI – Diisocianato de isoforona
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- NCC – Nanocristais de celulose
- ONU – Organização das Nações Unidas
- PPG – Polipropileno glicol
- PU – Poliuretano
- TDI – Diisocianato de tolileno
- TEA - Trietilamina
- TGA – Termogravimetria
- VPO – Osmometria de pressão de vapor
- WPU – Poliuretano waterborne
- WPU/NCC-PP – Nanocompósito poliuretano/nanocristais de celulose com adição na etapa de pré-polimerização
- WPU/NCC-P – Nanocompósito poliuretano/nanocristais de celulose com adição na etapa de polimerização
- WPU/NCC – Nanocompósito poliuretano/nanocristais de celulose com adição após a síntese

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Equação da reação de obtenção do uretano	2
Figura 2 – Equação da reação de síntese de poliuretano	3
Figura 3 – Exemplos de aplicações de poliuretanos: (a) solados; (b) placa de isolamento acústico; (c) volante de automóvel; (d) abóbora do halloween; (e) placas coloridas	5
Figura 4 – Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto	10
Figura 5 – Ilustração das regiões cristalinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas. Detalhe: cristal de celulose	11
Figura 6 – Formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose e imagem de diferença de contraste de fase de microscopia de força atômica (AFM)	14
Figura 7 – Montagem da síntese da dispersão aquosa do poliuretano.....	18
Figura 8 – Representação esquemática da reação de pré –polimerização do poliuretano.....	22
Figura 9 - Representação esquemática da reação de extensão de cadeia do poliuretano.....	24
Figura 10 – Filme de poliuretano puro	224
Figura 11 – Espectros de FTIR referentes ao WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.....	25
Figura 12 – Representação esquemática da mistura de fases nos poliuretanos	27
Figura 13 – Representação esquemática da segregação de fases nos poliuretanos	27
Figura 14 – Deconvolução da banda N-H para as amostras de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.....	28
Figura 15 – Deconvolução da banda de carbonila das amostras de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.....	29
Figura 16 – Comparação entre $HBI_{C=O}$ e HBI_{N-H} para a WPU e os nanocompósitos obtidos.....	30

Figura 17 – Banda de estiramento de C-O-C do éter das amostras de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.....	32
Figura 18 – Representação esquemática da reação dos nanocristais de celulose na etapa de pré-polimerização.	32
Figura 19 – Curvas de tensão-deformação para os filmes de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.....	33
Figura 20 - Gráfico de barras com valores dos parâmetros do ensaio mecânico para as amostras de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC. a) gráfico de barras de tensão de resistência à tração (MPa). b) gráfico de barra de deformação até a ruptura (%)	34
Figura 21 – Curvas termogravimétricas para as amostras WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção anual de culturas diretas ou indiretas de fibras lignocelulósicas no Brasil.....	9
Tabela 2 – Matérias primas e respectivas condições de hidrólise para a produção de nanocristais de celulose	15
Tabela 3 – Composição em massa do pré-polímero de poliuretano	19
Tabela 4 – Valores experimentais de % NCO livre	23
Tabela 5 - Bandas observadas nos espectros de FTIR para o PU e os compósitos PU/NCC.....	26
Tabela 6 - Parâmetros mecânicos de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.....	34

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO E NANOCRISTAIS DE CELULOSE

SILVA, N. C. F.; PATRÍCIO, P. S. O.

O poliuretano é um dos polímeros mais utilizados pelo comércio devido às suas propriedades mecânicas, químicas e físicas, que possibilitam a sua aplicação nos mais diversos setores, que vão desde a fabricação de colchões e assentos, até variadas aplicações na indústria automobilística. Visando a melhoria dessas propriedades, muitos estudos vêm sendo realizados e muita ênfase tem sido dada às pesquisas envolvendo a adição de nanopartículas como material de reforço na produção de nanocompósitos de poliuretano. Neste trabalho foram produzidos nanocompósitos de poliuretano waterborne (WPU) e nanocristais de celulose (NCC) com variações nas condições reacionais relacionadas com a etapa de inclusão dos nanocristais de celulose. Na síntese das dispersões aquosas de poliuretano foi utilizado polipropileno glicol (PPG) como seguimento flexível e diisocianato de isoforona (IPDI) como seguimento rígido. Na produção dos nanocompósitos, a primeira etapa de inclusão dos NCC foi na etapa de pré-polymerização da síntese de WPU, dando origem ao primeiro nanocompósito (WPU/NCC-PP), a segunda etapa de inclusão foi durante a etapa de polimerização do WPU, originando o segundo nanocompósito (WPU/NCC-P) e, por último, os NCC foram misturados ao WPU já sintetizado, dando origem ao terceiro nanocompósito (WPU/NCC). Os filmes de poliuretano puro e dos compósitos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ensaio mecânico e termogravimetria (TGA). Nas caracterizações foi verificado que a introdução dos nanocristais de celulose na matriz polimérica de poliuretano causou modificações estruturais, físicas e químicas.

Palavra-chave: Poliuretano waterborne, nanocristais de celulose, nanocompósitos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Poliuretano (PU)	2
2.1.1 Propriedades	2
2.1.2 Aplicações.....	4
2.1.3 Matéria-prima.....	6
2.1.4 Obtenção do poliuretano waterborne	7
2.2 Nanocristais de celulose (NCC)	9
2.2.1 Fibras vegetais	9
2.2.2 Propriedades	11
2.2.3 Aplicações.....	12
2.2.4 Obtenção	13
2.3 Compósitos e suas propriedades.....	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 . Considerações gerais sobre o trabalho.....	17
3.2 Materiais utilizados na síntese dos nanocompósitos	17
3.3 Síntese da dispersão aquosa de poliuretano	17
3.4 Preparações dos nanocompósitos de poliuretano/nanocristais de celulose.....	20
3.5 Técnicas de caracterização.....	21
3.5.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	21
3.5.2. Ensaio mecânico	21
3.5.3. Termogravimetria (TGA)	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 Considerações gerais sobre a síntese.....	22
4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	25
4.3 Ensaio mecânico	33

4.4 Termogravimetria (TGA)	35
5. CONCLUSÕES	37
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

A busca pelo desenvolvimento sustentável se tornou uma preocupação frequente em diversos setores da sociedade. Em 1972 foi realizada em Estocolmo uma Conferência da ONU, onde se desenvolveu a ideia de exploração dos recursos de forma consciente, visando à preservação do meio ambiente (NETO *et al.*, 2007). Dessa forma, faz parte dos ideais de desenvolvimento sustentável, a produção de materiais ecologicamente corretos e de baixo custo, para que sejam acessíveis a toda população sem trazer malefícios a mesma.

Nessa conjuntura também surgiu a ideia de química “verde”, que prioriza a utilização de processos mais limpos e a produção de materiais menos poluentes. Entre estes materiais, os polímeros são merecedores de grande atenção, uma vez que em sua produção estão envolvidos fatores como a utilização de matérias primas de fontes não renováveis e também a sua baixa biodegradabilidade.

Com o objetivo de reduzir os impactos causados pela produção e utilização de materiais poliméricos, muitos estudos estão sendo realizados, havendo muita ênfase no desenvolvimento de formulações à base de dispersões aquosas. As sínteses utilizando dispersões aquosas, também denominadas waterborne, visam reduzir ou eliminar a presença de compostos orgânicos voláteis na produção dos polímeros e conseqüentemente no meio ambiente.

No final da década de 60 deu-se início ao desenvolvimento de dispersões aquosas a base de poliuretano, consideradas importantes por não serem tóxicas, inflamáveis ou agressivas ao meio ambiente, uma vez que apenas água é eliminada para a atmosfera no processo de secagem (COUTINHO *et al.*, 2002). Hoje, já é possível observar no mercado uma grande participação de produtos sintetizados a base de dispersões aquosas de poliuretano e esta ampla aplicação está relacionada às boas propriedades deste material, como a sua capacidade de formar filmes à temperatura ambiente, resistência química a solventes, resistência à abrasão e flexibilidade.

Há também um grande interesse no desenvolvimento de materiais obtidos através da adição de fibras naturais ou derivados das mesmas a matrizes poliméricas para a formação de compósitos. As fibras naturais, também chamadas de fibras lignocelulósicas, são matérias de fontes renováveis e podem ser obtidas com grande facilidade, já que estão presentes em grande quantidade na biosfera.

Os materiais lignocelulósicos podem dar origem aos nanocristais de celulose através da hidrólise seletiva das fibrilas de celulose. A incorporação de nanocristais de celulose em matrizes poliméricas vem sendo realizada com frequência pelos pesquisadores, visando à produção de nanocompósitos com propriedades melhoradas.

Este trabalho possui como objetivo a realização de sínteses de nanocompósitos de poliuretano waterborne e nanocristais de celulose com variações nas condições reacionais relacionadas com a etapa de inclusão dos nanocristais de celulose. Os materiais obtidos foram caracterizados em relação as suas propriedades estruturais, mecânicas e térmicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poliuretano (PU)

2.1.1 Propriedades

Em 1849 foi produzido em um laboratório um método sintético para uma substância denominada uretano, sendo que para isto foi utilizado um reagente contendo um grupo isocianato e outro contendo o grupo hidroxila. A Figura 1 representa a síntese obtida através desta reação (CANGEMI *et al.*, 2009).

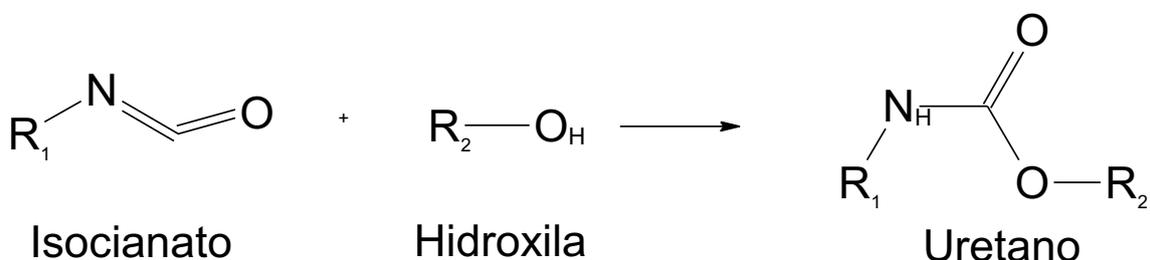


Figura 1 – Equação da reação de obtenção do uretano. Fonte: CANGEMI *et al.* (2009) modificado.

Entretanto, somente em 1937 foi que as primeiras sínteses industriais obtidas pela reação de ligações uretanas foram realizadas, sendo então patenteadas pela atual companhia Bayer AG de Leverkusen, na Alemanha. Porém, a fórmula exata para a produção de poliuretano só foi descoberta em 1950, quando foram produzidas diferentes espumas de poliuretano. Após estes fatos, esse polímero apresentou um grande crescimento comercial e em 2005 atingiu um consumo da ordem de 13,6 milhões de toneladas/ano e por isso é considerado um dos mais importantes polímeros das últimas décadas (CANGEMI *et al.*, 2009).

A ampla utilização dos poliuretanos pode ser atribuída a sua possibilidade de variação estrutural (CANGEMI *et al.*, 2009). Através dessas variações são obtidos polímeros com diferentes propriedades que variam devido à presença de micro domínios formados pela alternância entre segmentos flexíveis e rígidos em sua estrutura (RYSZKOWSKA *et al.*, 2010). Os segmentos flexíveis são formados por polióis e os segmentos rígidos, que compreendem os grupos uretanos, são provenientes dos diisocianatos e dos extensores de cadeias dihidroxilados formados a partir de extensores diaminaados (COUTINHO *et al.*, 2008). A equação química genérica da reação é representada de acordo com a Figura 2.

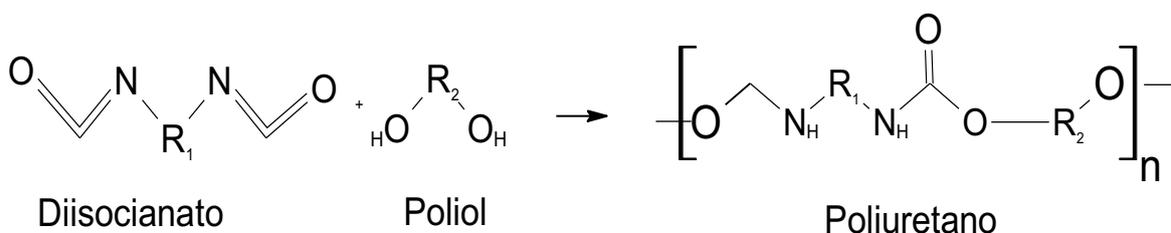


Figura 2 – Equação da reação de síntese de poliuretano. Fonte: CANGEMI *et al.* (2009) modificado.

Não somente a razão entre os segmentos rígidos e flexíveis atribuem as características ao polímero, mas também o grau de segregação das fases e a organização tridimensional. O último está associado à formação de estruturas cristalinas com fortes interações intermoleculares (COUTINHO *et al.*, 2008; RYSZKOWSKA *et al.*, 2010).

Devido à diferença de polaridade entre os seguimentos flexíveis e rígidos são observadas interações intermoleculares preferencialmente entre os seguimentos semelhantes. As interações ocorridas entre os seguimentos flexíveis oferecem características elásticas ao poliuretano, enquanto as interações entre os seguimentos rígidos oferecem características viscoelásticas, ou seja, que impossibilitam o escoamento irreversível do polímero sob tensão (ALMEIDA *et al.*, 1999).

De modo geral, os poliuretanos apresentam excelentes propriedades mecânicas, químicas e físicas, além de propriedades de anti-oxidação, resistência à radiação e resistência à abrasão (ZHANG *et al.*, 2007). Porém, apesar das inúmeras características em relação às propriedades dos poliuretanos, antes da década de sessenta as resinas uretânicas eram sintetizadas diluídas em solventes orgânicos. Com isso, a liberação de vapores tóxicos, poluentes e inflamáveis ocorre e isso gera um aumento no custo de sua produção. Ainda hoje, este tipo de síntese é utilizado em larga escala, porém a produção de poliuretano disperso em água vem ganhando cada vez mais espaço. Além de apresentarem as propriedades de interesse inerentes ao poliuretano, estas dispersões em concentrações na faixa entre 30 a 50% de sólidos, apresentam viscosidades mais baixas, enquanto que os mesmos polímeros, se obtidos em solução utilizando solventes orgânicos, seriam viscosos a ponto de impossibilitar a sua utilização (COUTINHO *et al.*, 2000; DELPECH *et al.*, 1996);

2.1.2 Aplicações

A fabricação de espumas para colchões e acolchoados foi uma das primeiras utilizações comerciais do poliuretano, exploradas na década de 50. Em seguida, na década de 60, iniciou-se a produção de espumas rígidas utilizando os clorofluorcarbonos (CFC) como agente de expansão e estas espumas foram aplicadas em isolamentos térmicos. Porém, devido aos malefícios causados ao ambiente, o uso de clorofluorcarbonos foi suspenso. Já as espumas semirrígidas revestidas com material termoplástico possuem importante aplicação na indústria de automóvel (CANGEMI *et al.*, 2009).

Além de espumas, os poliuretanos possuem diversas outras aplicações como revestimentos, fibras e elastômeros, que são utilizados desde seguimentos da ciência e tecnologia até a área biomédica (DELPECH

et al., 1996). Nesta última área, os poliuretanos são utilizados na fabricação de cateteres cardiovasculares, diafragmas de bombas de sangue e materiais de revestimento para marca-passos implantáveis (RYSZKOWSKA *et al.*, 2010).

Em 2001 foi realizada uma pesquisa que afirma que 32% da produção de poliuretano está relacionada à fabricação de espumas voltadas principalmente para colchões e assentos, 18% se refere à fabricação de revestimentos, adesivos e selantes, 17% para o ramo da construção, 15% às espumas moldadas e, por último, os isolantes térmicos, elastômeros e calçados que são responsáveis por 6% de consumo cada. A Figura 3 representa alguns materiais fabricados com o poliuretano (CANGEMI *et al.*, 2009).



Figura 3 – Exemplos de aplicações de poliuretanos: (a) solados; (b) placa de isolamento acústico; (c) volante de automóvel; (d) abóbora do halloween; (e) placas coloridas. Fonte: CANGEMI *et al.* (2009).

Os poliuretanos vêm sendo utilizados nas mais diversas áreas e por isso há uma grande necessidade de se produzir novos materiais que sejam menos tóxicos e poluentes. Dessa forma, em 1992 tiveram início as pesquisas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, no Rio de Janeiro, para o desenvolvimento de poliuretanos dispersos em água para a aplicação como revestimento de madeira (DELPECH *et al.*, 1996). As dispersões aquosas utilizadas como revestimentos possuem excelente

adesão não só à madeira, mas também à vidro, tecido, metal, papel, porcelana, cimento, couro, concreto e superfícies poliméricas (COUTINHO *et al.*, 2000). Essas dispersões são também utilizadas na indústria têxtil, de calçados, automotiva e como adesivos. Com elas também são desenvolvidas membranas capazes de recuperar dióxido de carbono do petróleo, remover hélio do gás natural e separar misturas contendo os gases O₂ e N₂ ou CO₂ e N₂ (COUTINHO *et al.*, 2002).

2.1.3 Matéria-prima

Os reagentes essenciais utilizados na obtenção de poliuretano são os polióis, os diisocianatos e os extensores de cadeia (RYSZKOWSKA *et al.*, 2010).

Diferentes polióis podem ser utilizados de acordo com a aplicação esperada para o polímero, entre eles podem ser citados os álcoois de baixa massa molar, polímeros sintéticos, como poliéteres, poliésteres, policaprolactamas, polímeros naturais como a celulose e a lignina e triglicerídeos como o óleo de mamona (COUTINHO *et al.*, 2002).

Já os diisocianatos podem ser representados por estruturas aromáticas, alifáticas, cicloalifáticas ou policíclicas (COUTINHO *et al.*, 2002). Os poliuretanos formados pelos diisocianatos aromáticos apresentam difícil degradação e também liberam produtos tóxicos. Dessa forma, a utilização de diisocianatos alifáticos é mais recomendada (RYSZKOWSKA *et al.*, 2010).

Os extensores de cadeias são representados por compostos bifuncionais que possuem em sua estrutura hidrogênios ativos. A extensão das cadeias dos polímeros ocorre quando os hidrogênios ativos reagem com os grupamentos isocianatos presentes nas pontas das cadeias do pré-polímero com o diisocianato em excesso (ALMEIDA *et al.*, 1999).

Diversas outras substâncias podem ser utilizadas durante a síntese do poliuretano de acordo com seu objetivo de utilização. Entre essas substâncias podem ser citados os agentes de cura, agentes de expansão, catalisadores, aditivos, cargas, entre outros (COUTINHO *et al.*, 2008). Os catalisadores são adicionados às sínteses do poliuretano, pois são eles os responsáveis pelo controle da velocidade da reação de polimerização. Já os surfactantes são adicionados para controlar o tamanho das células,

possibilitando a mistura dos reagentes de diferentes polaridades (CANGEMI *et al.*, 2009).

Por ainda se tratar de um assunto inovador, a utilização de diferentes reagentes na produção de dispersão aquosa de poliuretano, com o objetivo de produzir materiais com diferentes propriedades, vem sendo testada por muitos pesquisadores (COUTINHO *et al.*, 2002). Delpech *et al.* (1996) obteve dispersões aquosas de poliuretano anionômero utilizando o polipropileno glicol (PPG), diisocianato de 4,4' - dicitclo-hexil-metileno (HMDI) e três diferentes extensores de cadeia, sendo eles: hidrazina, etileno-diamina e glicol etilênico. Foram sintetizados pré-polímeros com diferentes razões entre o número de equivalente grama do diisocianato e dos compostos hidroxilados (NCO/OH) e os mesmos foram caracterizados através das técnicas de osmometria de pressão de vapor (VPO), cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN). Verificou-se que as amostras preparadas com teores de NCO/OH mais altos apresentaram maior heterogeneidade na formação das cadeias. Coutinho *et al.* (2002) realizou a síntese de dispersões aquosas de poliuretano à base de polibutadieno líquido hidroxilado utilizando quatro diferentes diisocianatos, sendo eles o diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 4,4' - dicitclohexilmetileno (HMDI) e diisocianato de hexametileno (HDI). Foram avaliados o tamanho de partículas para as diferentes formulações, assim como o teor de sólidos totais, concluindo que os dois fatores avaliados apresentavam variações de acordo com cada diisocianato utilizado. Ayres *et al.* (2007) realizou a síntese da dispersão aquosa de poliuretano utilizando como polioli o polipropileno glicol de massa molar 1000 e 2000 g mol⁻¹, o diisocianato IPDI e o extensor de cadeia hidrazina. A dispersão aquosa foi utilizada para a produção de nanocompósitos de poliuretano e argila.

2.1.4 Obtenção do poliuretano

Diferentes processos de obtenção de poliuretano podem ser utilizados para a realização de sua síntese através das variações ou combinações das etapas envolvidas (ALMEIDA *et al.*, 1999).

As variações químicas estão relacionadas à existência de dois métodos principais de preparação: (I) todos os reagentes são misturados de uma única vez ou (II) a síntese ocorre em duas etapas, sendo que na primeira ocorre a formação de um pré-polímero de baixa massa molar, seguido de uma etapa de extensão de cadeia, onde é observado o aumento da massa molar e a formação de ligações cruzadas. A formação do pré-polímero ocorre através da reação do macroglicol com o diisocianato e este último deve estar em excesso (ALMEIDA *et al.*, 1999).

Outra variação existente na obtenção do poliuretano se refere ao meio físico no qual a reação se processa. As sínteses podem ser conduzidas em três meios reacionais distintos. Entre eles pode ser citado aquele onde se utiliza solventes orgânicos na forma de solução, há também aquele que utiliza dispersões, também denominadas sistemas aquosos, e por último, aquele onde há ausência de meio reacional e as reações são conduzidas em massas (COUTINHO *et al.*, 2008).

De modo geral, os polímeros sintéticos apresentam a propriedade de insolubilidade em água, e os poliuretanos fazem parte desse grupo. Portanto, dispersões aquosas estáveis de poliuretano somente são obtidas através de modificações em seu processo de obtenção (COUTINHO *et al.*, 2000). Dessa forma, o processo de dispersão do poliuretano ocorre através da utilização de emulsificantes externos ou da introdução de emulsificantes internos, que podem ser segmentos não iônicos de poliéter ou grupos iônicos. Os grupos iônicos são inseridos à síntese através da adição de um composto contendo as funções álcool e ácido, tal como o ácido dimetilolpropiônico. Para proporcionar a solubilização dos grupos ácidos e efetuar a sua neutralização, são utilizados compostos básicos, como as aminas terciárias (CANGEMI *et al.*, 2009). Na síntese, a viscosidade da dispersão e o tamanho da partícula devem ser controlados, pois esses parâmetros influenciam nas características finais do polímero obtido (COUTINHO *et al.*, 2008).

A formação do filme de poliuretano, a partir de sua dispersão aquosa, ocorre através do processo de evaporação da água por coalescência. Nesse processo as partículas individuais do polímero são forçadas a se unirem e as mesmas acabam se inter-fundindo (CANGEMI *et al.*, 2009).

2.2 Nanocristais de celulose (NCC)

2.2.1 Fibras Vegetais

O amplo incentivo na utilização de fibras naturais vegetais se deve ao fato de haver grande número de fontes de obtenção desses materiais, que podem ser encontrados já presentes na natureza ou cultivados na agricultura ou até mesmo retirados de resíduos agroindustriais sendo, portanto, materiais obtidos de fontes renováveis. A Tabela 1 se refere à produção anual brasileira de culturas ou subproduto da cultura, que são fontes de fibras vegetais, também denominadas fibras lignocelulósicas (SILVA, R. *et al.*, 2009).

Tabela 1 – Produção anual de culturas diretas ou indiretas de fibras lignocelulósicas no Brasil.

Cultura	Produção Anual (mil toneladas)			
	2004	2005	2006	2007
Juta (fibra)	2	6	4	6
Malva (fibra)	10	20	14	20
Rami (fibra)	1	1	-	-
Sisal (fibra)	199	207	248	215
Algodão herbáceo (em caroço)	3.798	3.666	2.884	3.661
Coco-da-baía*	2.078	2.079	1.857	2.017
Abacaxi*	1.477	1.528	1.658	1.682
Cana-de-açúcar	415.206	422.957	457.984	489.957
Arroz (em casca)	13.277	13.193	11.505	11.045

* Produção anual em milhões de frutos. Fonte: Ministério da agricultura

A celulose, hemicelulose e lignina são os componentes básicos das fibras vegetais (MORÁN *et al.*, 2008). A Figura 4 ilustra a organização de uma fibra vegetal.

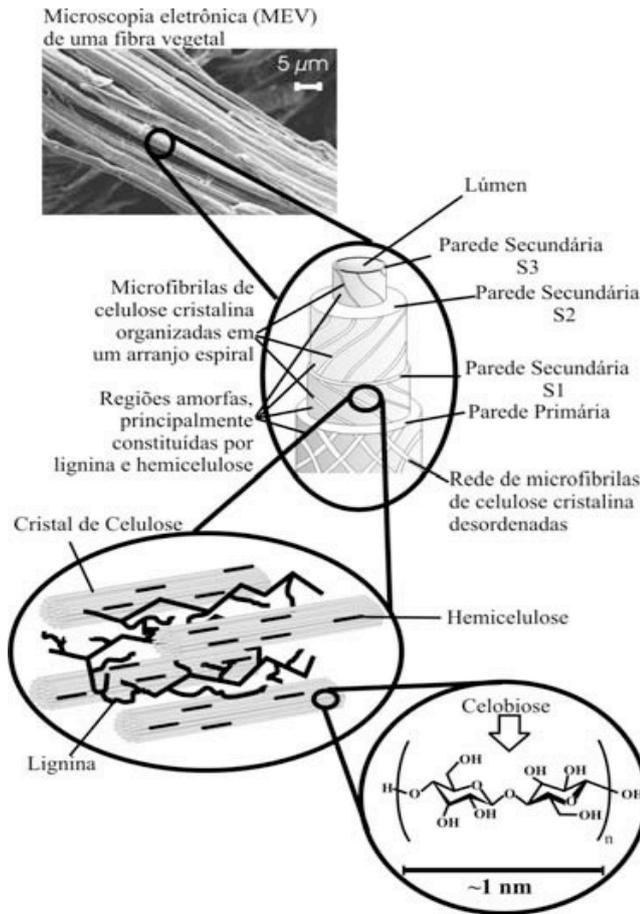


Figura 4 – Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto. Fonte: SILVA, R. *et al.* (2009).

A celulose está presente em plantas lenhosas comuns em um teor de aproximadamente 40-50%, já a hemicelulose em aproximadamente 20-30% e a lignina entre 20-28%, além de outras substâncias em menores teores (SILVA, R. *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). Sua unidade repetitiva, denominada celobiose, é formada por moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (SILVA, R. *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, que são agrupamentos das cadeias em feixes, as microfibrilas, que são agregados de micelas, e as fibrilas, que são agregados de microfibrilas. 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 5 (SILVA, D. *et al.*, 2009).

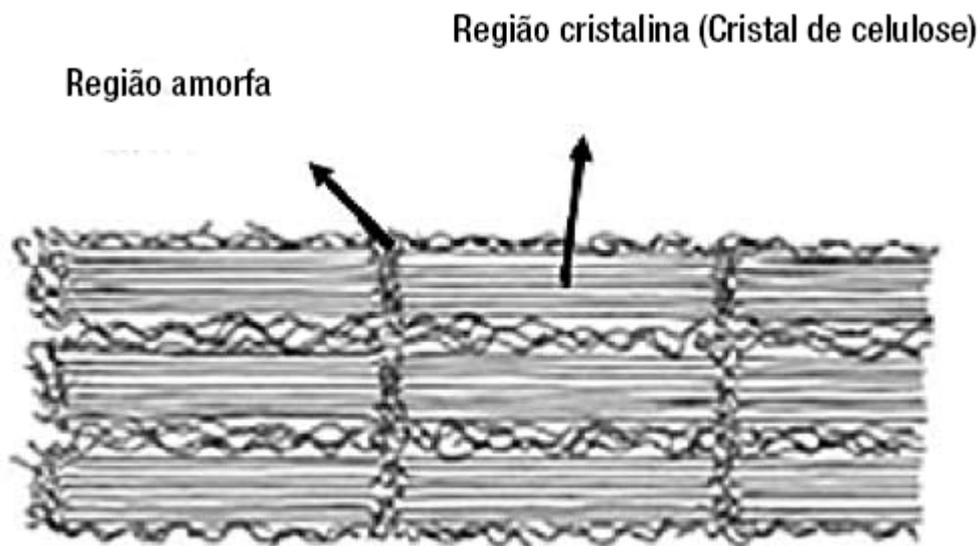


Figura 5 – Ilustração das regiões cristalinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas. Detalhe: cristal de celulose. Fonte: SILVA, D. *et al.* (2009) mdificado.

A separação da região cristalina da região amorfa ocorre facilmente através de suscetíveis hidrólises da região amorfa. A região cristalina continua intacta, dando origem aos chamados nanocristais de celulose (THIELEMANS *et al.*, 2009).

2.2.2 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). Devido às diferentes formas de isolamento, os NCC apresentam variações em suas características superficiais e dimensionais. Outro fator que contribui para a ocorrência de variações das características é a fonte de origem da amostra de onde é realizado o isolamento dos NCC (TEODORO *et al.*, 2011). Quando isolados de fontes típicas de madeiras, possuem um comprimento de 100-300 nm e largura de 10-30 nm (GOETZ *et al.*, 2009). Os nanocristais de celulose possuem excelentes propriedades mecânicas, apresentando em média um módulo de elasticidade de 167,5 GPa (CHEN *et al.*, 2009). Além disso, apresentam alta área superficial, morfologia única, baixa densidade e caráter renovável (BERLIOZ *et al.*,

2009; CHEN *et al.*, 2009). Essa nanoestrutura possui eficácia mesmo em baixa concentração, quando se encontram bem dispersos, formando uma rede de percolação e resultando em um excelente reforço. A importância da boa dispersão dos nanocristais, tanto em suspensões, quanto em matrizes poliméricas, vem sendo apresentada por vários pesquisadores como pré-requisito para obter bons resultados em sua aplicação (SILVA, D. *et al.*, 2009). A ordenação dos nanocristais em suspensões resulta na formação de cristais líquidos nemáticos quirais, tornando possível novas aplicações baseadas em suas propriedades óticas (HASANI *et al.*, 2008).

Os nanocristais também possuem algumas propriedades que dificultam sua utilização, como a sua difícil dispersão em solventes não polares, devido as suas fortes ligações de hidrogênio (PETERSSON *et al.*, 2009). Dessa forma, evitar que ocorra agregação das partículas é essencial em sua dispersão, principalmente em matrizes hidrofóbicas, visto que os NCC possuem caráter hidrofílico. Algumas modificações na superfície dos nanocristais de celulose vêm sendo pesquisadas e realizadas com o objetivo de controlar estas limitações (HABIBI *et al.*, 2008). Entre as modificações utilizadas podem ser citadas o uso de surfactantes, enxertia e sililação parcial (PETERSSON *et al.*, 2009). Algumas outras limitações podem ser observadas na utilização dos nanocristais de celulose, entre elas, o baixo rendimento na sua produção (PETERSSON *et al.*, 2009) e limitações na temperatura de processamento, uma vez que matérias lignocelulósicos começam a se degradar a quase 220°C (SIQUEIRA *et al.*, 2009).

2.2.3 Aplicações

Os nanocristais de celulose vêm sendo utilizados como um aditivo biodegradável para a formação de nanocompósitos (THIELEMANS *et al.*, 2009). 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 (GOETZ *et al.*, 2009). Esse interesse se deve ao fato das excelentes propriedades atribuídas aos nanocompósitos, devido ao efeito de tamanho das partículas nanométricas sobre as matrizes (BONDESON *et al.*, 2006).

O interesse pelos nanomateriais não se deve apenas a melhoria das propriedades das matrizes, mas também ao intuito de se desenvolver novos

produtos que utilizem os nanomateriais como reforço. Porém, mesmo com a ocorrência de diversas pesquisas sobre os nanocristais de celulose, ainda não há registro sobre sua aplicação na indústria. As restrições para sua utilização industrial são devidas as suas limitações como, por exemplo, a sua alta higroscopia, que pode provocar seu inchamento e consequente variação de suas dimensões, o que ocasionaria modificações nas propriedades do produto contendo este nanomaterial. Mesmo com as limitações apresentadas pelos nanocristais de celulose, os mesmos mostram potencial para aplicação industrial, dentre elas podem ser citadas as aplicações ópticas em papéis de segurança, a melhoria da resistência mecânica de filmes polieletrólitos de baixa espessura em baterias de lítio e também no campo da medicina. Entretanto, estudos ainda estão sendo realizados com o objetivo de aprofundar os conhecimentos sobre este nanomaterial e contornar as suas limitações (SILVA, D. *et al.*, 2009).

2.2.4 Obtenção

Vários métodos podem ser utilizados para produção dos nanocristais de celulose, porém o mais utilizado é a hidrólise ácida (CHEN *et al.*, 2009). Este método químico se baseia no fato de que a região cristalina da celulose é insolúvel em ácidos nas condições em que são empregados. Isso ocorre porque a referida região se torna inacessível devido a sua grande organização. O contrário ocorre nas regiões amorfas da celulose, onde sua desorganização possibilita a penetração do ácido na estrutura e consequente hidrólise das cadeias de celulose presentes nesta região (SILVA, D. *et al.*, 2009). Dessa forma, os nanocristais de celulose são produzidos através de hidrólise seletiva do material acessível (BECK-CANDANEDO *et al.*, 2005). A Figura 6 mostra como ocorre o processo de formação dos nanocristais de celulose a partir da hidrólise seletiva das fibrilas de celulose.

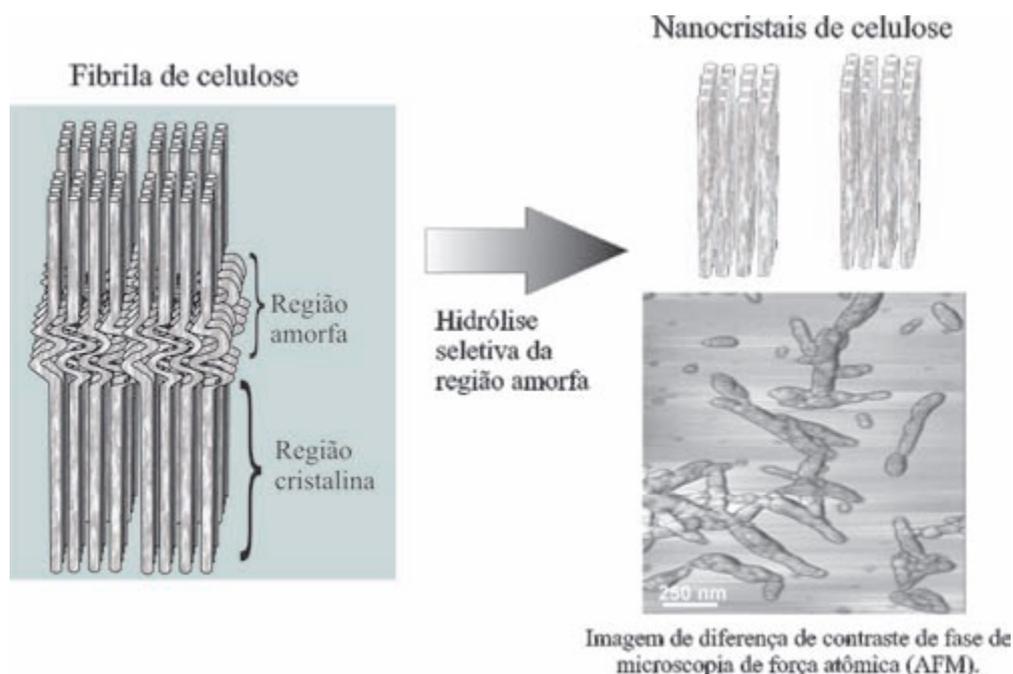


Figura 6 – Formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose e imagem de diferença de contraste de fase de microscopia de força atômica (AFM). Fonte: SILVA, R. *et al.* (2009).

As etapas envolvidas na separação dos nanocristais de celulose possuem uma sequência, iniciando-se pelo pré-tratamento, seguido pela hidrólise e finalizando-se com a filtração da suspensão obtida. O pré-tratamento se inicia com a classificação do material através da moagem das fibras coníferas e folhosas e classificação em peneiras de 200 mesh. Se for necessário, também é realizada a purificação da matéria (SILVA, D. *et al.*, 2009). Na hidrólise são utilizados os ácidos sulfúrico e clorídrico, sendo que no primeiro ocorre a produção de nanocristais de celulose com cargas superficiais negativas, provenientes dos grupos sulfatos, proporcionando a sua estabilização eletrostática em soluções aquosas, e no segundo 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, que são representadas na Tabela 2 para algumas matérias primas (SILVA, D. *et al.*, 2009).

Tabela 2 – Matérias primas e respectivas condições 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
Polpa kraft branqueada de conífera	HCl	4N	80	225	35
Línter de algodão	H ₂ SO ₄	65	45, 54, 63 e 72	30	-
Celulose microcristalina	H ₂ SO ₄	65	72	30	-
Tunicados	H ₂ SO ₄	45	55	780	-

Fonte: SILVA, D. *et al.* (2009) modificado.

As características geométricas dos nanocristais de celulose dependem de algumas condições de hidrólise como tempo e temperatura (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, D. *et al.*, 2009).

2.3 Compósitos e suas propriedades

Os compósitos são preparados com o objetivo de produzir um material que contenha as propriedades apresentadas pelos seus componentes puros, ou para melhorar as características de cada componente, devido à ocorrência de interações favoráveis entre os componentes no compósito. Os nanocompósitos, que são obtidos através da introdução de nanopartículas em matrizes poliméricas, apresentam efeito de interação favorável potencializada em relação aos compósitos, uma vez que as cargas nanométricas possuem área superficial ampla, interagindo melhor com a fase contínua dos compósitos (SILVA, R. *et al.*, 2009). Dessa forma, os nanocompósitos apresentam melhores propriedades em relação aos polímeros puros e também aos compósitos convencionais. Além de possuírem boas propriedades óticas, os nanocompósitos apresentam 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 em teores que variaram de 0,2 a 1 % em relação à dispersão aquosa de poliuretano e os nanocristais de amido em teores que variaram de 1 a 5 %. Os nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, análise mecânica e termogravimétrica. Com a incorporação de 1 % de nanocristais de amido e 0,4 % nanocristais de celulose, a resistência à tração, o módulo de Young e a energia de tração de ruptura 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. O mesmo nanocompósito também apresentou um efeito de reforço superior. As fortes interações de hidrogênio presentes nos nanocompósitos também ocasionaram a melhoria das propriedades térmicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Considerações gerais sobre o trabalho

O presente trabalho foi desenvolvido no laboratório de compósitos e polímeros do departamento de engenharia metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) coordenado pelo Professor Dr. Rodrigo Lambert Oréfice, onde foram oferecidos o espaço físico, os reagentes e os equipamentos necessários para a realização das sínteses.

Os nanocristais de celulose foram fornecidos pelo laboratório especializado em preparação de nanocristais de celulose do departamento de química, coordenado pelo professor Dr. Fabiano Pereira Vargas, também da UFMG.

As análises de caracterização dos nanocompósitos foram realizadas nos laboratórios do departamento de química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) e da UFMG.

3.2 Materiais utilizados na síntese dos nanocompósitos

Para a realização das sínteses das dispersões aquosas de poliuretano, foram utilizados como polióis o poli(propileno glicol) de massa molecular média de 1000 g mol^{-1} (PPG, Aldrich) e o poli(propileno glicol) de massa molecular média de 2000 g mol^{-1} (PPG, Aldrich). O diisocianato empregado foi o diisocianato de isoforona (IPDI, Merck). Como gerador de sítios aniônicos foi utilizado o ácido dimetilol propiônico (DMPA, Aldrich) e para a sua neutralização foi empregada a trietilamina (TEA, 98%, Vetec). O extensor de cadeia foi o hidrato de hidrazina (Hz, Vetec).

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.

3.3 Síntese da dispersão aquosa de poliuretano

Neste trabalho as sínteses das dispersões aquosas de poliuretano foram baseadas na proposta descrita por Ayres *et al* (2007) e foram realizadas em duas etapas, sendo que a primeira consistiu-se no preparo do pré-polímero. Nesta etapa, o PPG 1000 e 2000 g mol^{-1} foram adicionados a um balão de fundo redondo contendo um agitador mecânico e um

termômetro acoplados. Neste mesmo balão foi adicionado o DMPA. Os reagentes foram aquecidos, com o auxílio de uma manta aquecedora, até a temperatura de 60 °C com agitação constante. A Figura 7 representa a montagem do sistema.



Figura 7 – Montagem da síntese da dispersão aquosa do poliuretano.

Após a realização da mistura dos reagentes, foi adicionado o diisocianato IPDI. O mesmo foi colocado em excesso com uma razão de NCO/OH igual a 2,29, para garantir que todos os grupos hidroxilas reagissem com os grupos isocianatos. A Tabela 3 apresenta as quantidades de reagentes utilizados na síntese do pré-polímero.

Tabela 3 – Composição em massa do pré-polímero de poliuretano.

Reagentes	Quantidade (g)
PPG 1000	10,46
PPG 2000	19,52
IPDI	17,79
DMPA	1,96

Após a adição do IPDI, o sistema foi mantido a uma temperatura de 60 °C, com agitação, durante duas horas. Depois desse período, foi adicionado o catalisador dibutildilaurato de estanho e o sistema foi mantido nas mesmas condições por uma hora, quando foi adicionada novamente a mesma quantidade de catalisador. A reação prosseguiu por mais uma hora. Após esse período, uma alíquota de aproximadamente 10 g do pré-polímero foi pesada em um erlenmeyer e reservada para a posterior determinação do teor de NCO residual. Finalizando a etapa de pré-polimerização, a quantidade de TEA a ser adicionada para neutralizar os grupos carboxílicos do DMPA foi calculada, de acordo com a quantidade de pré-polímero restante no balão. O mesmo foi adicionado após o resfriamento do sistema até a temperatura de 40° C, permanecendo nesta temperatura por mais 30 minutos.

A segunda etapa, polimerização, foi iniciada com o preparo da titulação para a determinação do teor de NCO residual presente no pré-polímero, adicionando-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 N, utilizando azul de bromofenol como indicador. Após a titulação, calculou-se a massa necessária de hidrato de hidrazina, que está relacionada à quantidade de NCO residual. Ao pré-polímero neutralizado, adicionou-se água para a realização de sua dispersão, de modo que a mesma possuísse 25% de sólidos, sendo em seguida adicionado o hidrato de hidrazina.

A dispersão foi filtrada em tela de nylon para eliminação das partículas grosseiras e vertida em moldes de polipropileno, que foram

mantidas à temperatura ambiente até a completa evaporação da água e formação dos filmes.

3.4 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 pré-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-PP.

Na segunda síntese, os nanocristais de celulose foram adicionados, na forma de dispersão aquosa, ao pré-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-P.

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. Posteriormente foram colocadas na estufa a 50 °C para eliminar a água residual.

3.5 Técnicas de caracterização

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

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica utilizada para determinar a estrutura de compostos. Essa técnica se baseia no fato das moléculas serem compostas por átomos que oscilam ou vibram em torno de suas posições de equilíbrio com frequência da ordem de 10^{12} a 10^{14} Hz ou com comprimento de onda de 0,01 a 0,1 Å, o mesmo apresentado pela radiação infravermelha. Quando esta radiação é incidida sobre um conjunto de moléculas, ocorre uma interação com as vibrações atômicas das mesmas, devido à absorção de parte da energia da radiação pelas moléculas. O registro da percentagem de energia absorvida em função do número de onda da radiação infravermelha incidente é o que se chama espectro infravermelho (FERRETO *et al.*, 2006).

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier foi realizada no CEFET-MG, com equipamento da marca Shimadzu Corporation, modelo IRPrestige-21, equipado com Transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR. Os espectros de FTIR da amostra pura de poliuretano, WPU, e dos compósitos de WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC foram obtidos.

3.5.2 Ensaio Mecânico

O ensaio de tração foi realizado na máquina de ensaio universal, EMIC linha DL 3000, com célula de carga de 50 N e velocidade de 25 mm min⁻¹. Os corpos de prova foram cortados usando uma prensa sob pressão de 5 Ton com vasadores apropriados.

3.5.3 Termogravimetria

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (LUCAS *et al.*, 2011).

Neste trabalho as amostras foram analisadas com o equipamento da Shimadzu TG/ DTA 60 H em atmosfera inerte (gás nitrogênio), com fluxo de 100 mL min⁻¹. A taxa de aquecimento foi de 20 °C min⁻¹ com variação de

temperatura no intervalo de 25°C a 600°C e uso de cadinho de alumina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Considerações gerais sobre a síntese

Seguindo a metodologia para obtenção de dispersões aquosas de poliuretano, foi realizada a etapa de pré-polimerização utilizando-se PPG 1000, PPG 2000, DMPA e IPDI, seguido da neutralização dos grupos carboxílicos do DMPA com a adição de TEA. A representação esquemática da reação está mostrada na Figura 8.

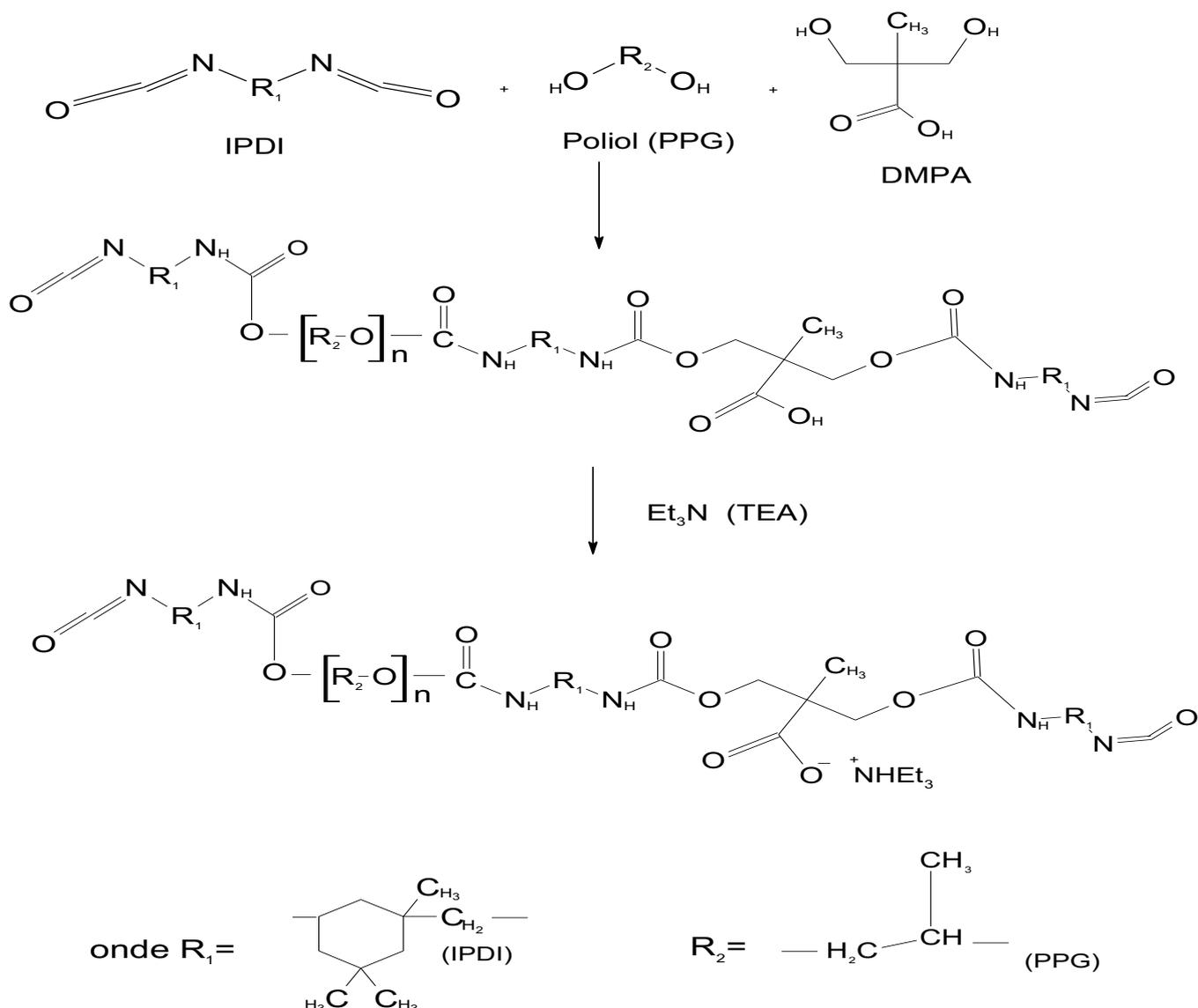


Figura 8 – Representação esquemática da reação de pré – polimerização do poliuretano. Fonte: COUTINHO *et al* (2000) modificado.

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%, já os valores calculados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – 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

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 diferença da % NCO calculada após a finalização de cada síntese pode estar relacionada ao controle das condições das mesmas. A temperatura, por exemplo, é rigorosamente controlada durante a síntese e somente variações mínimas são permitidas, pois afeta diretamente na viscosidade da mistura. O aumento desta dificulta o controle de agitação do material.

A etapa de extensão de cadeia do poliuretano foi realizada somente após o cálculo da quantidade de hidrato de hidrazina, que está relacionada a % NCO livre de cada síntese. A Figura 9 possui a representação esquemática da reação que ocorre nesta etapa.

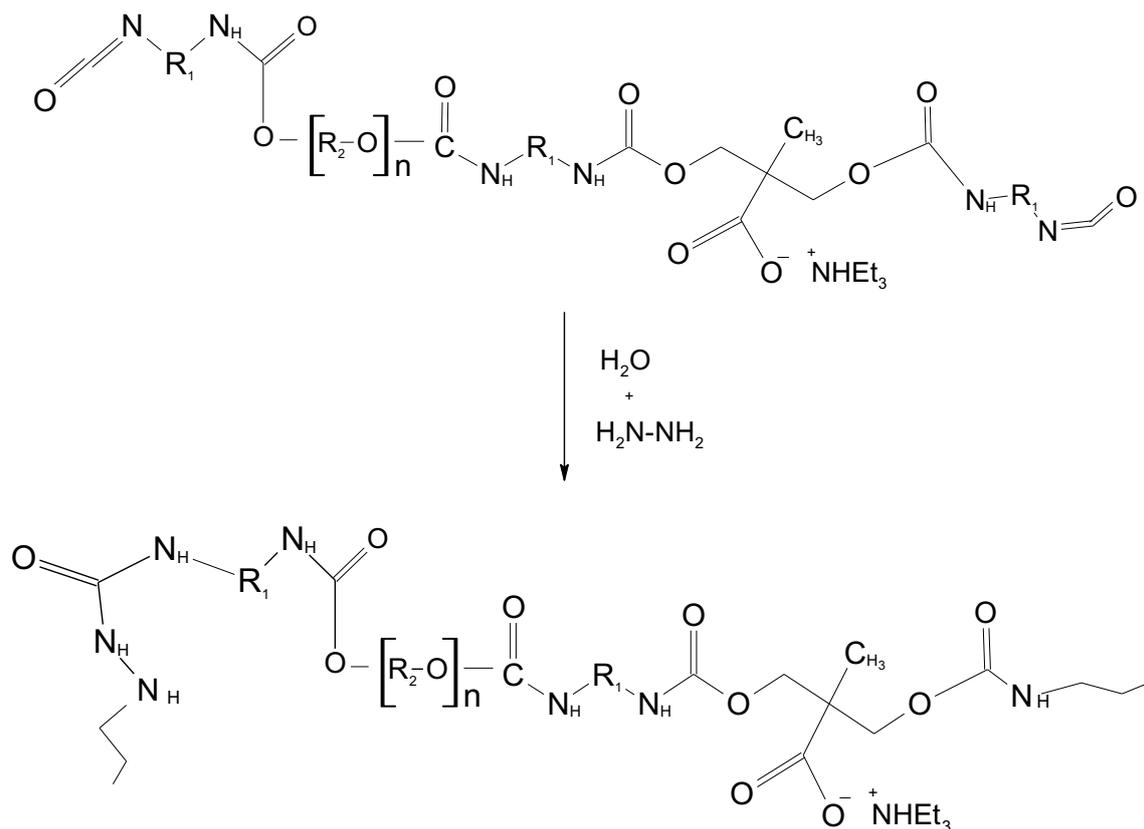


Figura 9 – Representação esquemática da reação de extensão de cadeia do poliuretano. Fonte: DELPECH et al. (1996) modificado.

Os filmes de poliuretano puro e dos nanocompósitos formados foram aparentemente semelhantes, todos apresentando transparência, como pode ser observado no filme de poliuretano puro mostrado na Figura 10.

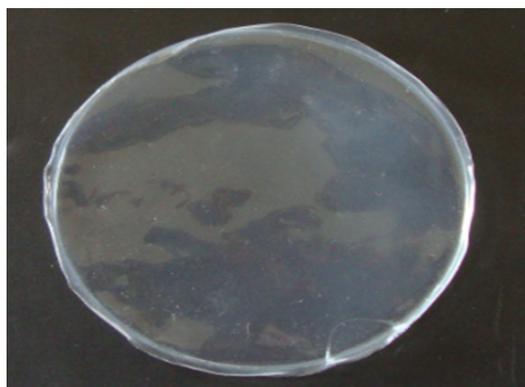


Figura 10: Filme de poliuretano puro.

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

A análise de FTIR foi realizada para o poliuretano puro, WPU, e também para os compósitos, sendo obtidos os espectros mostrados na Figura 11.

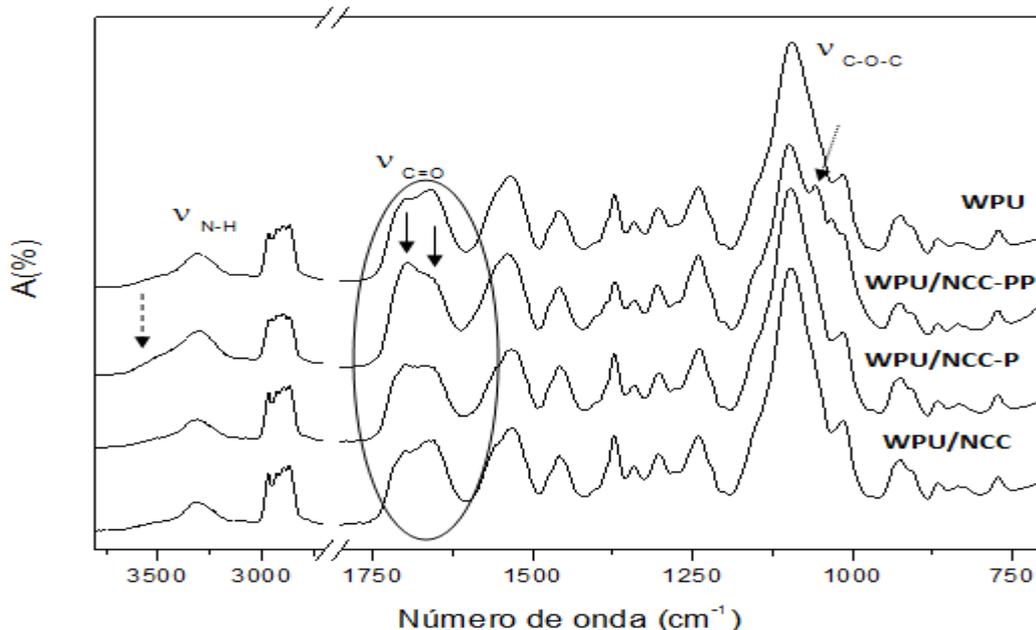


Figura 11: Espectros de absorção na região do infravermelho do WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.

As principais diferenças observadas no espectro de FTIR dos materiais obtidos que se encontram destacadas por setas na Figura 11 serão discutidas detalhadamente na discussão que se segue.

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. Isso evidencia que todo NCO foi consumido na formação do poliuretano e por isso a reação pode ser considerada completa. A formação de grupos uretânicos é também evidenciada pelo aparecimento das bandas próximas a 1528 cm⁻¹ e 1698 cm⁻¹, que correspondem à amida II e amida I, respectivamente, bem como em 3309 cm⁻¹, associada ao estiramento da ligação do grupo N-H.

A Tabela 5 apresenta as principais bandas observadas nos espectros de FTIR de poliuretano puro e dos nanocompósitos WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC. (Chattopadhyay *et al.* (2006)).

Tabela 5 – Bandas observadas nos espectros de FTIR para o PU e os compósitos PU/NCC.

Banda	Frequência (cm⁻¹)	Associada com
		3150-3600 cm ⁻¹
1	3309	(estiramento NH)
		2800-3000 cm ⁻¹
2	2896	(estiramento CH)
		1600-1760 cm ⁻¹
3	1698	(amida I: estiramento C=O)
		1540 cm ⁻¹
4	1528	(amida II: ^δ N-H + ^ν C-N + ^ν C-C)
		1226-1292 cm ⁻¹
5	1236	(amida III: ^ν CN)
		1105 cm ⁻¹
6	1098	(estiramento C-O-C do éter)
		766 cm ⁻¹
7	772	(amida IV)

Em relação à banda em 3309 cm⁻¹, foi possível verificar a presença de um ombro em número de ondas maiores (~3540 cm⁻¹). Tal fato pode ser explicado pela possibilidade de formação de ligação de hidrogênio entre os grupos N-H das ligações uretano e/ou ureia e:

1- a carbonila presente no seguimento rígido. Esse tipo de interação leva a um fenômeno conhecido denominado segregação de fase, representado na Figura 12, para esse tipo de polímero. A quantidade de interações de hidrogênio entre esses grupos é diretamente relacionado com o grau de segregação de fases.

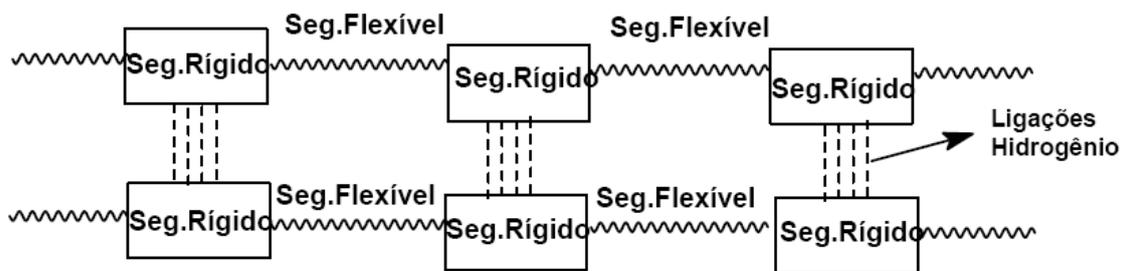


Figura 12 – Representação esquemática da segregação de fases nos poliuretanos. Fonte: KLOSS (2007).

2- as ligações éter do seguimento flexível. Esse tipo de interação de hidrogênio favorece a mistura das fases, como está demonstrado pelo esquema representado na Figura 13.



Figura 13 – Representação esquemática da mistura de fases nos poliuretanos. Fonte: KLOSS (2007).

Em adição, os grupos carboxílicos presentes no DMPA também podem ser responsáveis pela formação de interações de hidrogênio com os grupos N-H do poliuretano.

A Figura 14 apresenta a deconvolução da banda presente entre 3700 e 3100 cm^{-1} no espectro de FTIR normalizados do poliuretano puro e também para os nanocompósitos WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC. O tratamento matemático, ajuste por Gaussianas, para essa banda foi realizado com o intuito de avaliar a relação entre a intensidade das ligações dos grupos N-H livres e daqueles envolvidos em interações de hidrogênio (ligado).

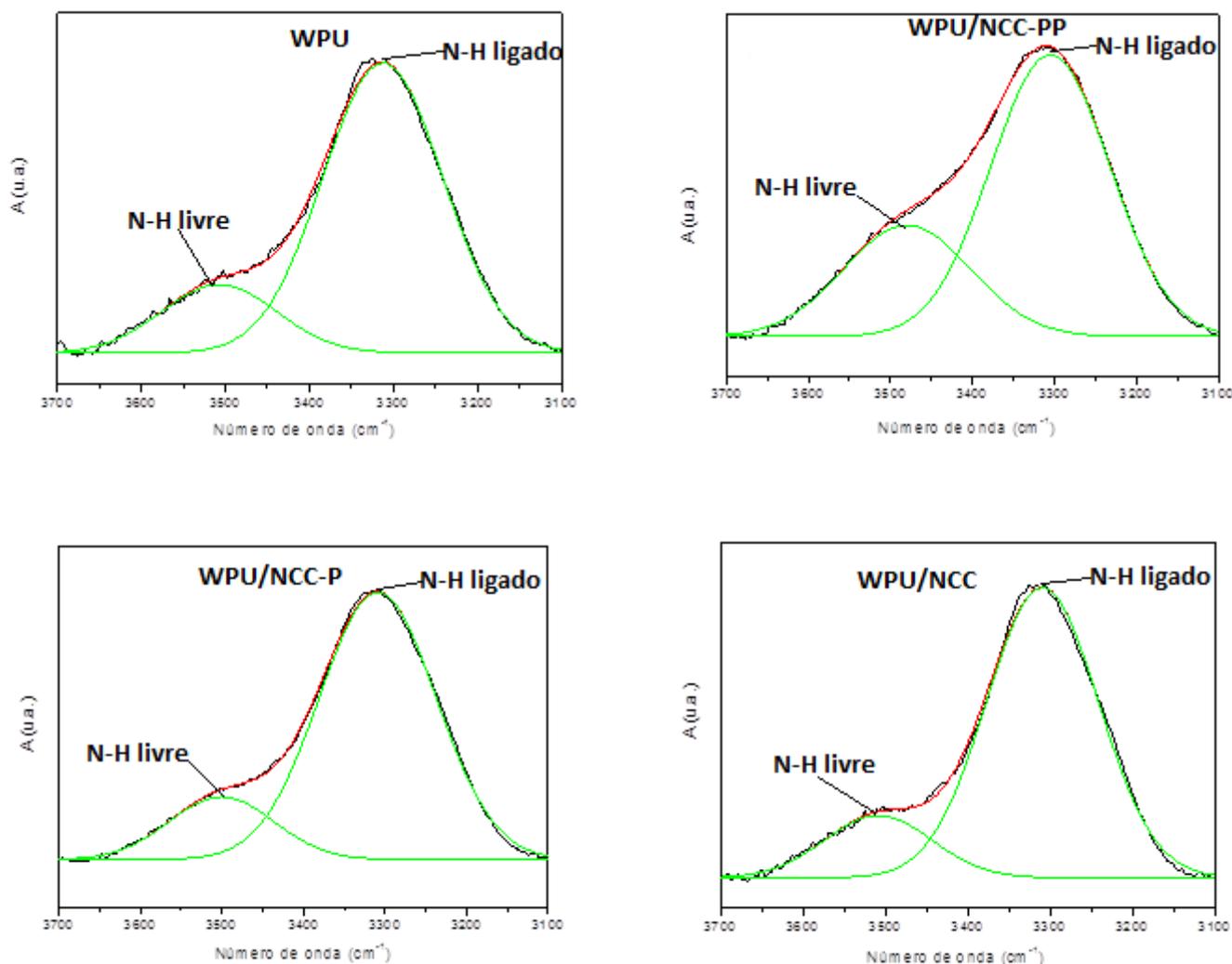


Figura 14 –Deconvolução da banda N-H para as amostras de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.

A partir da análise da Figura 14 foi possível verificar que o nanocompósito WPU/NCC-PP apresentou maior intensidade de grupos N-H livre em relação aos grupos ligados quando comparado às demais amostras.

A região da carbonila, 1780 a 1600cm^{-1} , presente no espectro de FTIR de todos os materiais obtidos também foi estudada detalhadamente a partir de ajuste por Gaussianas, Figura 15.

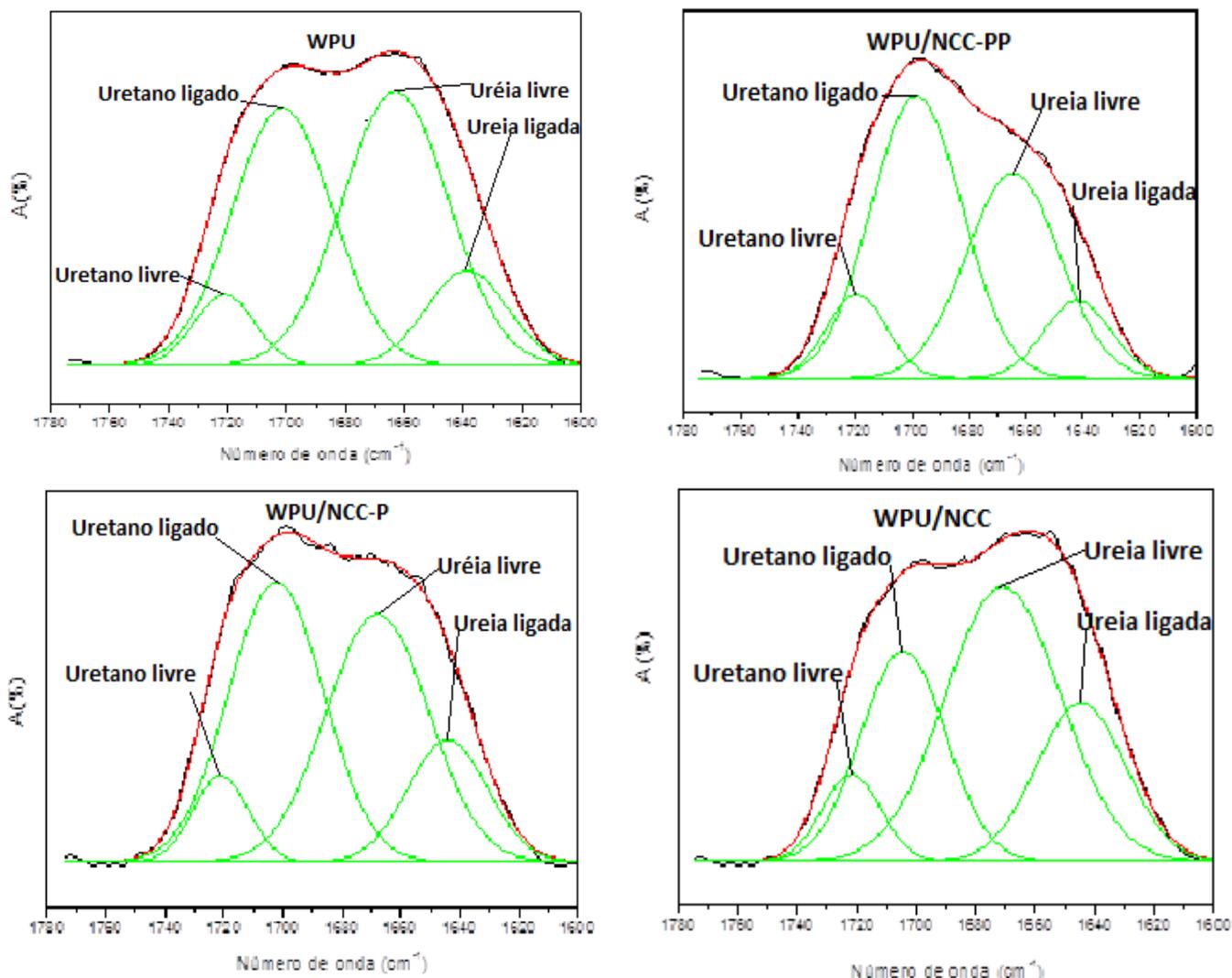


Figura 15 – Deconvolução da banda de carbonila das amostras de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.

Através dos estudos da banda referente à carbonila, verificou-se a formação de ureia ao longo da síntese, que pode ser caracterizada como poli(éter-uretano-uréia). Segundo Coutinho *et al.* (2008), a carbonila ureica pode corresponder a frequências na faixa de 1636 a 1684 cm^{-1} , sendo que carbonilas ureicas envolvidas em ligações de hidrogênio podem ser relacionadas as bandas de absorções na faixa de 1640 a 1660 cm^{-1} .

De acordo Ayres *et al.* (2007), a banda de absorção em torno de 1725 cm^{-1} corresponde a carbonila livre. Já a carbonila que participa de ligação de hidrogênio em poliuretanos está associada à banda que aparece em 1700 cm^{-1} aproximadamente.

A partir do tratamento matemático realizado nas bandas presentes nos espectros de FTIR nas regiões entre 3700-3100 cm⁻¹ e 1780 a 1600cm⁻¹ foi possível avaliar a participação dos grupos carbonilas e também dos grupos N-H em ligações de hidrogênio. Os índices de interação de hidrogênio envolvendo os grupos N-H e C=O, HBI_{N-H} e HBI_{C=O}, foram calculados de acordo com as seguintes fórmulas:

$$1- \quad HBI_{N-H} = \frac{\text{Área N-H ligada}}{\text{Área N-H total}}$$

$$2- \quad HBI_{C=O} = \frac{\text{Área C=O Uretânica ligada} + \text{Área C=O Ureica Ligada}}{\text{Área C=O total}}$$

Esses procedimentos deram origem ao gráfico de índice de ligação de hidrogênio que está demonstrado pela Figura 16.

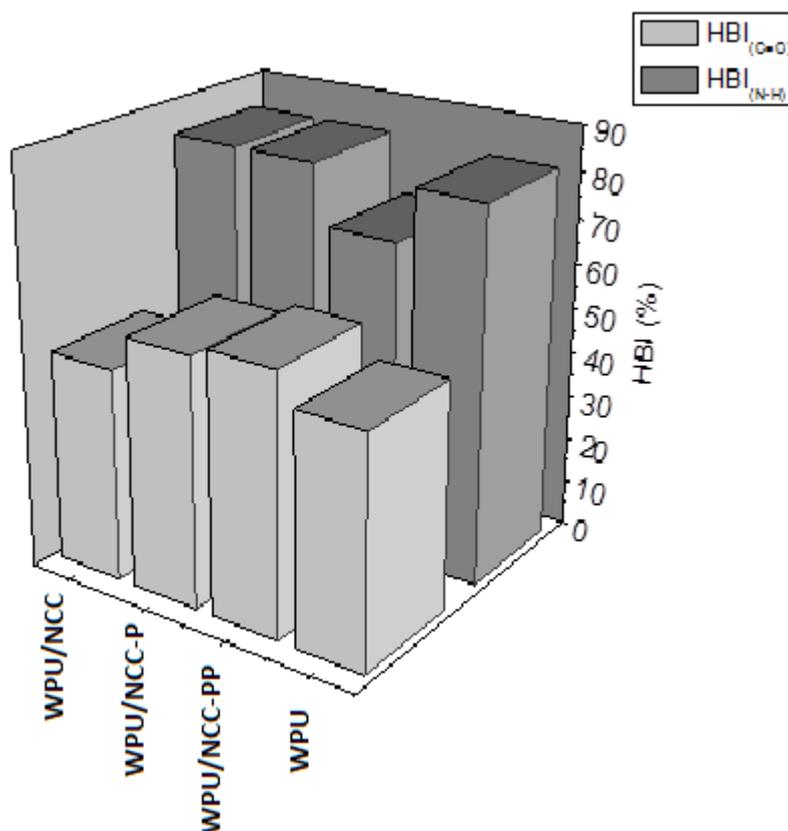


Figura 16 – Comparação entre HBI_{C=O} e HBI_{N-H} para a WPU e os nanocompósitos obtidos.

Através da análise do gráfico, verificou-se que o compósito WPU/NCC-PP apresentou um valor de HBI_{N-H} menor quando comparado às demais amostras. Em outras palavras, os grupos N-H se encontraram menos envolvidos em ligações de hidrogênio. Em contrapartida, o valor de $HBI_{C=O}$ para esse material é maior que os dos demais, ou seja, a intensidade dos grupos carbonilas ligados é relativamente maior. Esse fato leva a hipótese de que os grupos carbonilas possivelmente interagem com outros grupos além do N-H da WPU, também capazes de formar ligações de hidrogênio. Uma das possibilidades seria os grupos hidroxilas presentes na estrutura dos nanocristais de celulose. Esse fato também levaria a formação de um poliuretano menos segregado, devido a menor quantidade de ligação de hidrogênio entre os grupos carbonilas e os grupos N-H.

A banda da carbonila também revelou que as amostras de WPU e WPU/NCC apresentaram menor proeminência no ombro correspondente à carbonila uretânica em relação ao correspondente à carbonila ureica. O contrário ocorreu com as amostras de WPU/NCC-PP e WPU/NCC-P, que apresentaram bandas mais intensas na região da carbonila uretânica. Dessa forma, é possível concluir que a adição dos nanocristais de celulose na etapa de pré-polimerização e na etapa de polimerização causaram modificações ao longo da síntese do polímero que favoreceram a formação de poli(éter-uretanos).

A banda com frequências próximas a 1098 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C-O-C do éter, também apresentou diferença para a amostra WPU/NCC-PP quando comparada as demais, como pode ser observado na Figura 17.

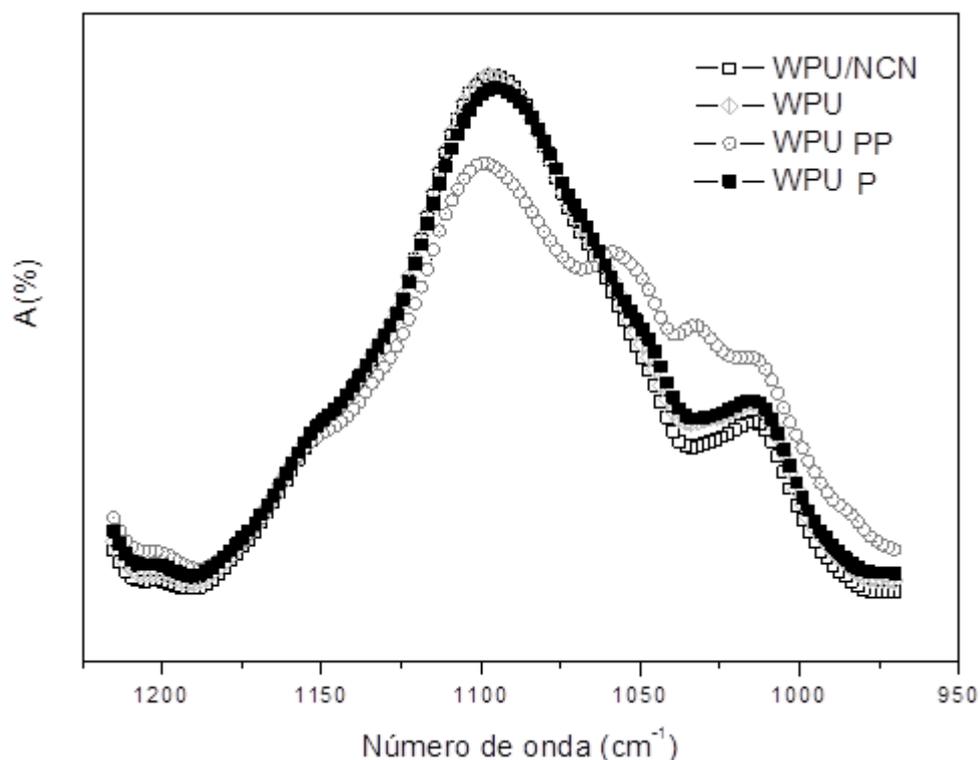


Figura 17 – Banda de estiramento de C-O-C do éter das amostras de WPU, WPU/NCN-PP, WPU/NCN-P e WPU/NCN.

No espectro de FTIR da referida amostra ocorreu o surgimento de ombros que não foram observados nas demais amostras. Esses ombros podem estar relacionados às prováveis ligações do diisocianato com a hidroxila dos nanocristais de celulose, que nesse caso teriam a função de poli-ol na reação de pré-polymerização, como proposto na Figura 18.

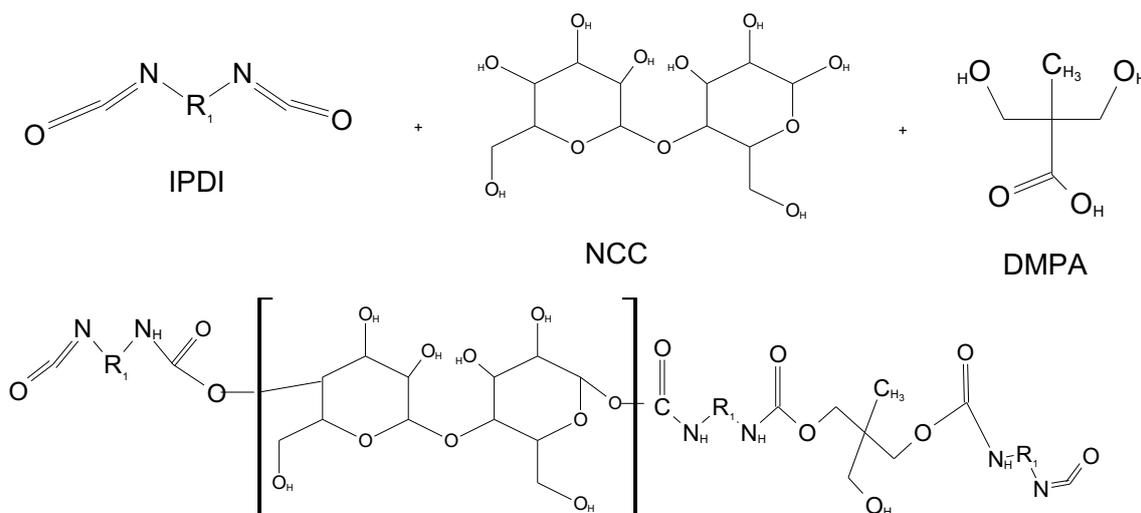


Figura 18 – Representação esquemática da reação dos nanocristais de celulose na etapa de pré-polymerização.

4.3 Ensaio Mecânico

O efeito da adição de nanocristais de celulose na resistência dos materiais obtidos em três etapas diferentes ao longo da síntese do poliuretano foi avaliado através de ensaio mecânico. A Figura 19 representa a curva tensão-deformação obtida para as amostras de poliuretano puro e também para os nanocompósitos.

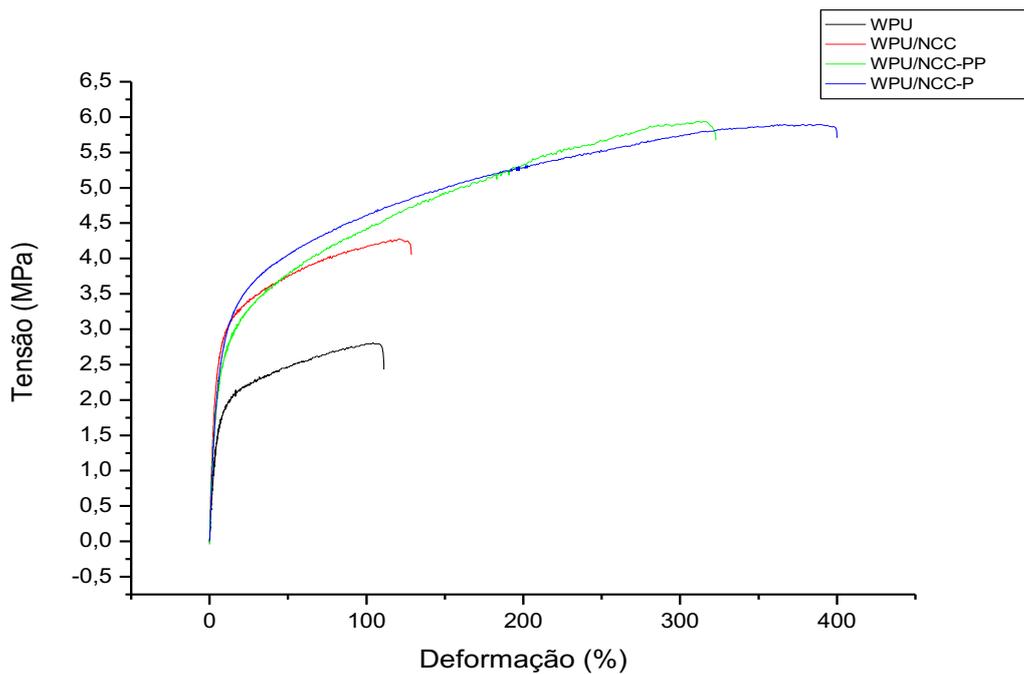


Figura 19 – Curvas de tensão-deformação para os filmes de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.

A Figura 19 demonstra que o filme de poliuretano puro apresentou menores valores tanto para tensão de resistência a tração, quanto para a deformação até ruptura. Dessa forma, a adição dos nanocristais de celulose resultou na função de carga de reforço em todos os nanocompósitos. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos de tensão e deformação na ruptura.

Tabela 6 – Parâmetros mecânicos de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.

Amostra	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
WPU	2,80	100,39
WPU/NCC-PP	5,94	307,09
WPU/NCC-P	5,89	382,85
WPU/NCC	4,26	120,86

Para melhor visualizar os valores de tensão e deformação na ruptura presentes na Tabela 6, os mesmos foram agrupados em um gráfico de barras, apresentados pela Figura 20.

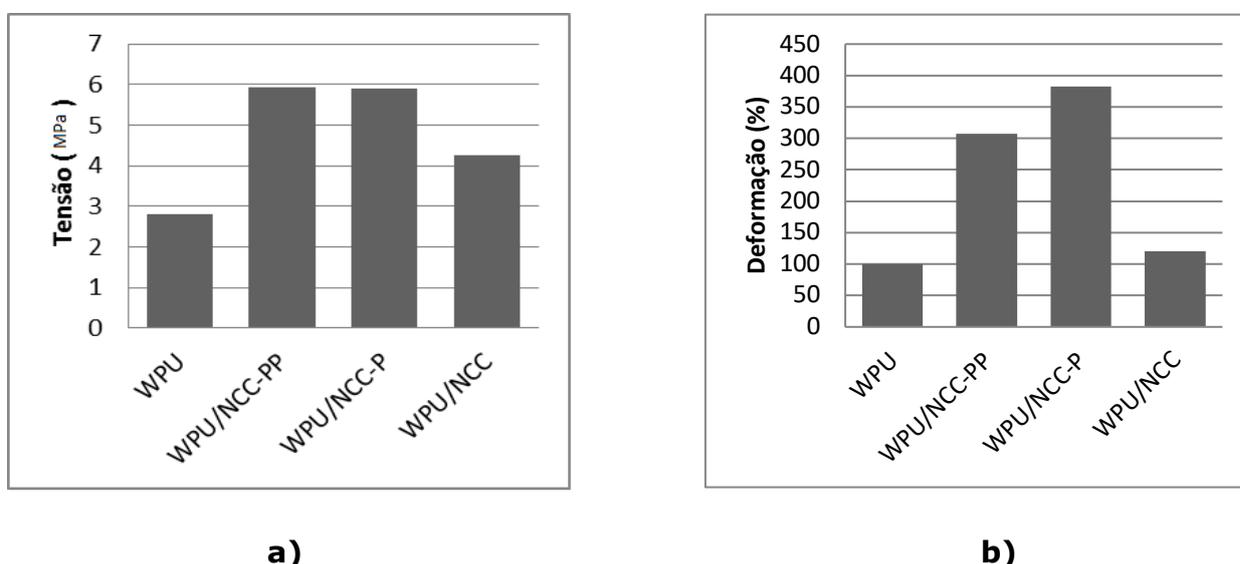


Figura 20 – Gráfico de barras com valores dos parâmetros do ensaio mecânico para as amostras de WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC. a) gráfico de barras de tensão de resistência à tração (MPa) e b) gráfico de barra de deformação até a ruptura (%).

Através da análise dos gráficos de barra foi possível verificar que o nanocompósito de WPU/NCC apresentou os menores valores de tensão de resistência à tração e também de deformação até a ruptura em relação aos demais nanocompósitos, apresentando aumentos de 52% e 20%, respectivamente, em relação à amostra de WPU. Sendo assim, a introdução do nanocristais de celulose na etapa de pré-polimerização e na etapa de polimerização, causaram efeitos mais significativos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos quando comparados ao material com adição de carga após a síntese concluída.

As amostras WPU/NCC-PP e WPU/NCC-P apresentaram valores semelhantes de tensão de resistência à ruptura, correspondendo a um aumento de 112 % e 110%, respectivamente, em relação à amostra de WPU. Com isso pode-se supor que os NCC apresentaram um valor limite de aumento de resistência da matriz.

Já a amostra WPU/NCC-P apresentou um valor mais elevado de deformação até a ruptura em comparação a amostra de WPU/NCC-PP, visto que o primeiro apresentou um aumento de 281% e o segundo de 206%, em relação à amostra WPU. Essa diferença de deformação até a ruptura entre os dois nanocompósitos pode estar relacionada com a estrutura dos materiais. Uma possível explicação para o aumento de deformação no nanocompósito WPU/NCC-P é que os NCC podem funcionar como extensor de cadeia.

O valor mais elevado de deformação do WPU/NCC-PP quando comparado a WPU pura pode ser justificado pelo fato dos nanocristais de celulose ficarem fortemente ligados a PPG, formação das moléculas de NCC revestidas por PPG, potencializando o seu efeito plastificante. Esse efeito foi observado anteriormente em trabalhos do nosso grupo para nanocompósitos obtidos com colágeno e polihidroxibutirato.

4.4 Termogravimetria (TGA)

Os polímeros, quando submetidos a um tratamento térmico sofrem ruptura de ligações químicas nas cadeias principal e laterais. Essas modificações são evidenciadas pela diminuição na massa molar com evolução de produtos voláteis (LUCAS *et al.*, 2011).

Os filmes de poliuretano puro, os nanocompósitos WPU/NCC, WPU/NCC-P e WPU/NCC-PP e os nanocristais de celulose foram caracterizados através de análise termogravimétrica para avaliar a estabilidade térmica destes materiais. A Figura 21 representa o gráfico de TGA para as amostras.

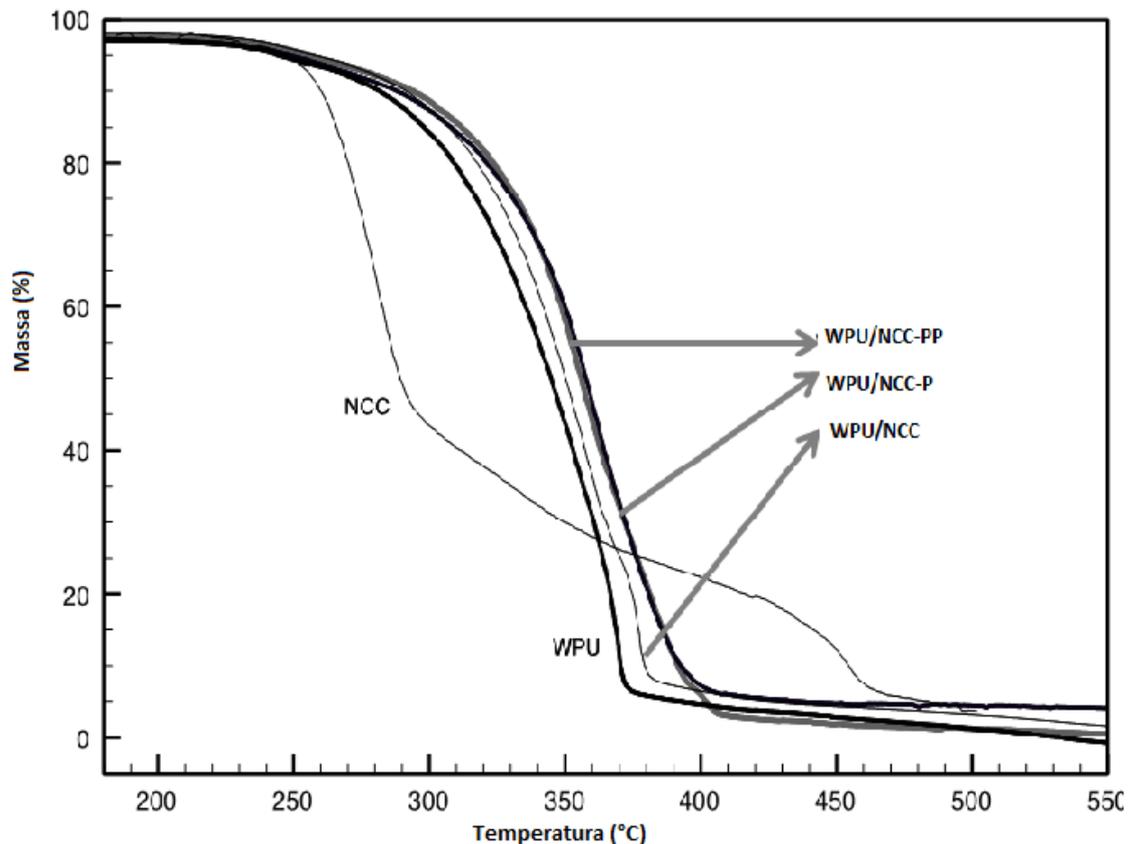


Figura 21 – Curvas termogravimétricas para as amostras WPU, WPU/NCC-PP, WPU/NCC-P e WPU/NCC.

Os nanocristais de celulose se decompõem em pelo menos três estágios de degradação, sendo o segundo um 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.

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 mistura dos componentes pode ter ocasionado interações termicamente mais estáveis, que necessitam de maior energia térmica para serem rompidas. Além disso, o maior tamanho de cadeia ou massa molar, como foi proposto pela análise

de ensaio mecânico para o caso dos nanocompósitos WPU/NCC-PP e WPU/NCC-P, justificaria a degradação térmica em maiores temperaturas.

5. CONCLUSÕES

Através do presente trabalho verificou-se a possibilidade da realização da síntese de nanocompósitos de WPU/NCC utilizando diferentes metodologias, que deram origem a materiais com diferentes propriedades químicas, físicas e estruturais.

Com os experimentos de FTIR, foi observado que a adição dos nanocristais de celulose na etapa de pré-polimerização apresentou diferenças mais significativas como, por exemplo, a possibilidade de interações dos grupos hidroxilas presentes na estrutura dos nanocristais de celulose com os grupos carbonilas presentes na estrutura do poliuretano. Em relação ao nanocompósito WPU/NCC-PP, também foi verificada a possibilidade dos nanocristais de celulose apresentarem a função de poliol, reagindo com o diisocianato.

No ensaio mecânico, a adição dos nanocristais de celulose melhorou as propriedades de tensão de resistência à tração e também de deformação até ruptura para todos os nanocompósitos, comprovando a sua função de carga de reforço. Os compósitos WPU/NCC-PP e WPU/NCC-P apresentaram os melhores resultados de tensão de resistência à ruptura, já WPU/NCC-P apresentou valores mais elevados de deformação até a ruptura.

Os nanocompósitos também apresentaram valores de temperatura de degradação superiores ao poliuretano puro, apesar dos nanocristais de celulose serem menos termicamente estáveis. Isto evidencia a formação de interações termicamente mais estáveis do que as interações presentes no poliuretano puro.

Esses resultados indicam que os nanocompósitos desenvolvidos possuem promissoras aplicações como matéria prima na produção de materiais resistentes. Para isso é necessário realizar mais estudos, com o objetivo de aprofundar os conhecimentos sobre as propriedades desses materiais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, C. L.; AKCELRUD, L. C. **Síntese e caracterização de poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado. Parte 1 preparação e caracterização dos materiais.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. p. 23-29, 1999.

AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. **Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: influência da argila na morfologia e propriedades mecânicas.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. vol. 17, nº 4, 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.

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. **Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions.** *Biomacromolecules*. vol. 6, nº 2, 2005.

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.

BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. **Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis.** *Cellulose*. Vol. 13, p.171 -180, 2006.

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.

CHATTOPADHYAY, D. K.; SREEDHAR, B.; RAJU, K. V. S. N. **The phase mixing studies on moisture cured polyurethane-ureas during cure.** *Polymer*. Vol.47, p.3814, 2006.

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.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C.; ALVES, L. S. **Síntese e caracterização de poliuretanos aniônicos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado, poli(glicol propilênico) e diisocianato de isoforona.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. vol. 10, nº 1, p. 49-55, 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).** Quimica Nova, Vol. 31, No. 6, 1437-1443, 2008.

DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; MOURA, P. M. Q.; MELLO, S. D. S. **Síntese de poliuretanos anionômeros em dispersão aquosa.** Polímeros: Ciência e Tecnologia. p. 30-37,1996.

FERRETO, H. F. R.; LIMA, L. F. C. P.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B. Caracterização por ftir e tg/dtg do copolímero politetrafluoroetileno-g-1,3 butadieno. CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006. Anais... Foz do Iguaçu: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN - Centro de Química e Meio Ambiente, 2006. p. 9.

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.

HABIBI, Y.; GOFFIN, A.; SCHILTZ, N.; DUQUESNE, E.; DUBOIS, P.; DUFRESNE, A. **Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization.** Journal of Materials Chemistry. vol. 18, p. 5002-5010, 2008.

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

KLOSS, J. R. **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ϵ -carprolactona).** 2007. 203p. Tese (Dourado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

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

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.

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.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. G. **Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá.** Polímeros: Ciência e Tecnologia. vol. 14, n. 4, p. 274-278, 2004.

NETO, J. R. A.; CARVALHO, L. H.; ARAÚJO, E. M. **Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/fibra de juta.** Polímeros: Ciência e Tecnologia. vol. 17, n. 1, p. 10-15, 2007.

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.

RYSZKOWSKA, J. L.; AUGUSCIK, M.; SHEIKH, A.; BOCCACCINI, A. R. **Biodegradable polyurethane composite scaffolds containing Bioglass for bone tissue engineering.** Composites Science and Technology. Vol. 70, p. 1894–1908, 2010.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. **Nanocristais de celulose.** O Papel. vol. 70, nº 7, p. 34 – 52, 2009.

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.

TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. **Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração.** Polímeros, 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.

ZHANG, H.; LI, W.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X.; SUN, X.; ZHANG, Y. **Development of polyurethane elastomer composite materials by addition of milled fiberglass with coupling agent.** Materials Letters. vol. 61, p. 1358–1362, 2007.