

Avaliação da influência da adição de amido nas propriedades do poliuretano

Evaluation of the influence of starch addition on polyurethane properties

Evaluación de la influencia de la adición de almidón en las propiedades del poliuretano

Recebido: 12/04/2022 | Revisado: 20/04/2022 | Aceito: 22/04/2022 | Publicado: 27/04/2022

Carolina Konzen Cruz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4955-3987>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: konzencarolina@gmail.com

Sandra Raquel Kunst

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8060-3981>

Projeto de Fixação de Recursos Humanos do CNPq - Nível A (RHAE), Brasil

E-mail: tessaro.sandra@gmail.com

Fernando Dal Pont Morisso

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9653-9857>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: morisso@feevale.br

Cláudia Trindade Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4472-5359>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: ctofeevale@gmail.com

Carlos Leonardo Pandolfo Carone

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4084-4502>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: carloscarone@feevale.br

Resumo

Os poliuretanos estão entre os polímeros mais versáteis do mundo com uma grande demanda do mercado atual. O desenvolvimento de novas composições são necessárias, devido à busca por materiais de alto desempenho e com propriedades diferentes das existentes. A incorporação de cargas ao polímero é um meio de melhorar o desempenho do poliuretano. Desta forma, o presente trabalho teve o objetivo de incorporar o amido ao poliuretano termoplástico via polimerização *in situ*, nas proporções de 1,0%, 2,0%, 3,0% e 5,0% em massa em relação à massa de polímero puro, e avaliar as propriedades térmicas e morfológicas dos compósitos obtidos. O poliuretano foi obtido por meio da reação da policaprolactonadiol (PCL) e do 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI). A morfologia dos compósitos obtidos foi caracterizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As propriedades térmicas foram caracterizadas através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Além disso, avaliou-se a superfície dos polímeros através da técnica de molhabilidade. Com base nos resultados obtidos, o compósito que apresentou melhor desempenho foi o poliuretano com 5% de amido, pois evidenciou aumento da cristalinidade e, portanto, o aumento da resistência térmica. Além disso, verificou-se a melhor dispersão da carga na matriz polimérica, para o microcompósito com 5% de amido, indicando que o amido agregou propriedades distintas ao compósito.

Palavras-chave: Amido; Poliuretano termoplástico; Compósito; Polimerização.

Abstract

Polyurethanes are among the most versatile polymers in the world with great demand in today's market. The development of new compositions is necessary, due to the search for high performance materials and with properties different from the existing ones. Incorporating fillers into the polymer is a means of improving the performance of polyurethane. Thus, the present work aimed to incorporate starch into thermoplastic polyurethane via *in situ* polymerization, in proportions of 1.0%, 2.0%, 3.0% and 5.0% by mass in relation to the mass of pure polymer, and evaluate the thermal and morphological properties of the composites obtained. Polyurethane was obtained through the reaction of polycaprolactonediol (PCL) and hexamethylene 1,6-diisocyanate (HDI). The morphology of the composites obtained was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Thermal properties were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). In addition, the surface of the polymers was evaluated using the wettability technique. Based on the results obtained, the composite that presented the best performance was polyurethane with 5% starch, as it showed an increase in crystallinity and, therefore, an increase in thermal resistance. In addition, the best dispersion of the filler in the polymer matrix was verified for the microcomposite with 5% starch, indicating that the starch added distinct properties to the composite.

Keywords: Starch; Thermoplastic polyurethane; Composite; Polymerization.

Resumen

Los poliuretanos se encuentran entre los polímeros más versátiles del mundo y con gran demanda en el mercado actual. Es necesario el desarrollo de nuevas composiciones, debido a la búsqueda de materiales de altas prestaciones y con propiedades diferentes a los existentes. La incorporación de rellenos en el polímero es un medio para mejorar el rendimiento del poliuretano. Así, el presente trabajo tuvo como objetivo incorporar almidón al poliuretano termoplástico vía polimerización in situ, en proporciones de 1,0%, 2,0%, 3,0% y 5,0% en masa con relación a la masa de polímero puro, y evaluar las propiedades térmicas y morfológicas de los compuestos obtenidos. El poliuretano se obtuvo a través de la reacción de policaprolactonediol (PCL) y hexametileno 1,6-diisocianato (HDI). La morfología de los composites obtenidos se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Las propiedades térmicas se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Además, se evaluó la superficie de los polímeros mediante la técnica de humectabilidad. En base a los resultados obtenidos, el composite que mejor comportamiento presentó fue el poliuretano con 5% de almidón, ya que mostró un aumento de la cristalinidad y, por tanto, un aumento de la resistencia térmica. Además, se verificó la mejor dispersión del relleno en la matriz polimérica para el microcompuesto con 5% de almidón, lo que indica que el almidón agregó distintas propiedades al compuesto.

Palabras clave: Almidón; Poliuretano termoplástico; Compuesto; Polimerización.

1. Introdução

Os materiais poliméricos são utilizados em diversas áreas. Diariamente estamos em contato com produtos que sejam ou contenham polímero. Estes materiais possuem propriedade como leveza, durabilidade e resistência e por isto estão substituindo materiais como aço, madeira, papel e cerâmicos (Soni et al., 2021).

O poliuretano é um dos materiais mais versáteis e utilizados dentre os polímeros no mundo atual. É um polímero de grande importância para a indústria, empregado em diversas aplicações e em diversas formas. O poliuretano é um dos materiais que mais favorece o desenvolvimento na área industrial por ter uma série de características físicas, mecânicas, químicas e térmicas (Gurgel et al., 2021). Pode-se encontrá-lo nos setores de adesivos, selantes, espumas rígidas e flexíveis, isolante térmico, painéis, revestimentos, tintas, impermeabilizantes, calçados, dispositivos médicos, entre outros. Desde a descoberta do poliuretano, em 1937, pesquisas e inovações ampliam as possibilidades de aplicação (Silva et al., 2013). O desenvolvimento de poliuretano utilizando matérias-primas renováveis tem crescido muito com o objetivo de reduzir custos e diminuir os impactos ambientais (Travinskaya et al., 2021).

A busca por materiais que oferecem elevado desempenho e multifuncionalidades têm se tornado mais frequente. A mistura de polímeros com cargas, mistura esta chamada compósito, tem sido muito utilizada, pois a introdução de cargas em matrizes poliméricas mostra-se oportuna para suprir a necessidade por materiais com alto desempenho (Alghamdi, 2021). Além disso, os compósitos são uma opção economicamente viável visto a minimização de custo com desenvolvimento de novos métodos de síntese. Os compósitos possibilitam melhorias das características físicas, químicas e térmicas do produto final, e suas propriedades são superiores as de cada componente, não descaracterizando totalmente cada um dos materiais. O desempenho do polímero resultante é influenciado pelo grau de dispersão e pela quantidade de carga utilizada (Ravindren et al., 2019).

O amido é um material renovável, biodegradável e não tóxico, utilizado como componente nos mais variados segmentos industriais, como por exemplo na indústria alimentícia, têxtil, metalúrgica, farmacêutica, entre outros. O amido é extraído principalmente de raízes e tubérculos, como a mandioca e a batata, e os cereais como o milho, o trigo e o arroz. Por ser um material natural, barato, renovável e disponível, o amido é um grande candidato para utilização em novos materiais, principalmente em compósitos (Ojogbo et al., 2020).

Diversos estudos já foram realizados a partir da combinação de poliuretano com uma determinada carga. No entanto, na literatura, ainda não foi relatado o estudo de compósitos de poliuretano/amido. Devido às características e à versatilidade de aplicações do poliuretano e do amido, e à possibilidade de alcançar melhores propriedades termomecânicas do polímero com a incorporação de um reforço, este trabalho é de grande importância. Neste sentido, o presente trabalho consiste no estudo

experimental da síntese de poliuretano com amido preparado via reação de polimerização *in situ*.

2. Metodologia

Na metodologia empregada será apresentada na sequência a síntese, sequência de passos do processo de elaboração bem como as caracterizações referentes as técnicas desenvolvidas (Pereira et al., 2018; Estrela, 2018; Severino, 2013).

Síntese do poliuretano

Foram utilizados o solvente N,N – dimetilformamida (DMF), fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA, 1,6 – hexametileno diisocianato (HDI), policaprolactonadiol (PCL diol), o catalisador dibutildilaurato de estanho (DBTDL), fornecidos pela Sigma-Aldrich, e o amido comercial, que foi adquirido no supermercado. Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, com exceção do amido, que foi submetido ao tratamento térmico em estufa.

As Tabelas 1-4 apresentam as especificações técnicas dos materiais empregados nas sínteses dos compósitos.

Tabela 1. Especificações técnicas do solvente N,N – Dimetilformamida.

Propriedade	Especificações	Unidade
Teor (mín.)	99,8	%
Densidade	0,81	g/cm ³
Água	Máx. 0,2	%
Resíduos após evaporação	Máx. 0,0025	%

Fonte: Dados fornecidos pela Sigma-Aldrich.

Tabela 2. Especificações técnicas do 1,6 – Hexametileno diisocianato.

Propriedade	Especificações	Unidade
Teor	≥98,0	%
Massa molar	168,19	g/mol
Massa específica	1,047	g/mL (20°C)

Fonte: Dados fornecidos pela Sigma-Aldrich.

Tabela 3. Especificações técnicas da Policaprolactonadiol.

Propriedade	Especificações	Unidade
Índice de hidroxila	51 – 63	Mg KOH/g
Umidade	≤ 1,0	%
Número molecular (por GPC)	1500 – 2500	-
Mn	~2000	g/mol
Massa específica	1,071	g/mL (25°C)

Fonte: Dados fornecidos pela Sigma-Aldrich.

Tabela 4. Especificações técnicas do Dibutildilaurato de estanho.

Propriedade	Especificações	Unidade
Teor	95,0	%
Massa molar	631,56	g/mol
Massa específica	1,066	g/mL (25°C)

Fonte: Dados fornecidos pela Sigma-Aldrich.

A reação de formação do PU ocorreu pelo método de polimerização *in situ* em uma única etapa com temperatura controlada e sob agitação mecânica na qual foi utilizado um sistema reacional. O sistema reacional consiste em um balão de vidro de fundo redondo de 1000 mL, que contém 5 aberturas, onde foram acoplados um termopar, um agitador mecânico, um sistema de refluxo para a recuperação de solvente e um funil de adição e uma abertura para retirada de alíquotas. O sistema reacional foi mantido sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂). Para possibilitar o fluxo de gás nitrogênio foram adicionados adaptadores junto ao funil de adição e ao condensador de refluxo. Todas as reações de polimerização foram realizadas a temperatura de 70 °C, viabilizada pela utilização de uma manta de aquecimento, e agitação mecânica de 280 rpm.

A reação de polimerização foi realizada na proporcionalidade de NCO/OH de 1:1, onde primeiramente foi adicionado a policaprolactonadiol no balão de reação, seguido de 20 mL de solvente (dimetilformamida) mantendo-se o meio reacional sob agitação mecânica até que ocorresse a solubilização do reagente. Adicionou-se 3 gotas do catalisador (dibutildilaurato de estanho). No funil de adição acrescentou-se 20 mL de solvente e o hexametileno diisocianato, e de forma lenta os reagentes presentes no funil de adição foram gotejados no balão de reação.

Pequenas alíquotas foram retiradas do meio reacional para acompanhar o andamento da reação. Estas alíquotas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foi possível verificar nos espectros a formação de banda do grupo carbonila, ligação característica da cadeia polimérica do poliuretano à medida que as bandas da ligação hidroxila e isocianato de estabilizam (Szycher, 2013).

Após evidenciado o término da reação, os sistemas de agitação e aquecimento eram interrompidos e, em seguida, o polímero era transferido para uma placa de petri onde ocorreu o processo de evaporação do solvente.

Preparação do amido

Realizou-se o tratamento térmico da carga com o objetivo de remover a água adsorvida no amido para que a umidade não influenciasse na reação de polimerização. Para tanto, a carga foi submetida ao tratamento térmico em estufa durante 4 horas a 50 °C.

Síntese dos compósitos

Após passar pelo tratamento térmico, o amido foi pesado nas proporções de 1%, 2%, 3% e 5% em relação à massa obtida de polímero puro. Posteriormente, adicionou-se cerca de 3 mL de solvente (dimetilformamida), e realizou-se o processo de dispersão em ultrassom por 30 minutos. Para obtenção dos compósitos utilizou-se os mesmos parâmetros descritos na síntese do poliuretano, porém após o término do gotejamento do solvente mais o HDI, presentes no funil de adição, a carga previamente ultrassonificada foi incrementada no balão de reação, e permaneceu em temperatura controlada e sob agitação mecânica por 30 minutos.

Após comprovado o término da reação, o compósito era transferido para uma placa de petri onde ocorreu o processo de evaporação do solvente. A Tabela 5 apresenta as relações adotadas entre as matérias prima durante o processo, bem como a nomenclatura utilizada para cada compósito.

Tabela 5. Proporção utilizada entre matérias primas para obtenção de cada compósito.

Compósito	PCL diol (g)	HDI (mL)	Razão molar (NCO/OH)	Amido (g)
PU0	8,0	0,64	1:1	-
PU1	8,0	0,64	1:1	0,074
PU2	8,0	0,64	1:1	0,148
PU3	8,0	0,64	1:1	0,222
PU5	8,0	0,64	1:1	0,370

Fonte: Autores.

Técnicas de caracterização

A técnica de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a caracterização dos grupos funcionais do amido, para acompanhar a reação de polimerização e também para avaliação dos compósitos após evaporação total do solvente. As amostras foram analisadas em temperatura ambiente no equipamento Perkin Elmer Spectrum versão 10.4.2, em modo de refletância total atenuada universal (UATR), no intervalo de 4.000 a 500 cm^{-1} .

As amostras foram avaliadas por Calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento DSC 600, marca Perkin Elmer, sob atmosfera inerte de nitrogênio. Foram realizados quatro ciclos térmicos, sendo dois de aquecimento realizados na faixa de -90 °C a 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e dois ciclos de resfriamento na faixa de 200 °C a -90 °C, a uma taxa de resfriamento de 10 °C/min, assim retirando qualquer interferência calorimétrica das amostras.

A análise de termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando o analisador térmico TGA-51 da marca Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio, e uma taxa de 10 °C/min, em cadinho de alumínio na temperatura de 25 °C a 800 °C.

Foram realizadas análises de morfologia do amido, particularmente no que diz respeito à sua natureza. Além disso, foram realizadas as análises morfológicas dos compósitos com o intuito de identificar a dispersão da carga na matriz e, também, avaliar a interação entre a carga e a matriz polimérica. As amostras passaram por um tratamento prévio de deposição de íon metálicos de ouro e, posteriormente analisados no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSM 6010LA, operando com uma tensão de 5 kV, com um feixe de elétrons secundários de tungstênio.

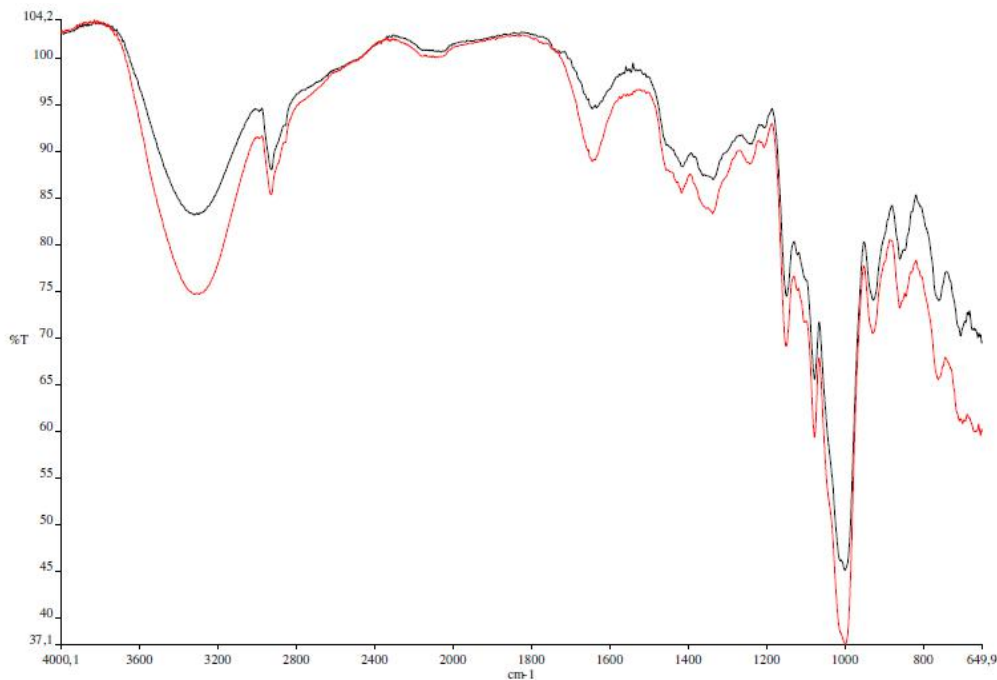
O ângulo de contato está relacionado às interações entre moléculas na gota de líquido (forças coesivas) e entre a superfície sólida (forças adesivas). É uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido. A análise foi realizada a temperatura ambiente em um tensiômetro óptico, da marca Attension. Uma gota de aproximadamente 5 μL de água deionizada foi depositada sobre a superfície sólida do compósito e a imagem da gota foi obtida após um tempo de 10 segundos para uma melhor estabilização da gota. O ângulo de contato obtido é uma média aritmética de três medidas.

3. Resultados e Discussão

Caracterização do amido

A análise de espectroscopia por infravermelho possibilitou a identificação dos grupos funcionais presentes no amido de milho. A Figura 1 apresenta a sobreposição dos espectros de FTIR do amido natural e do amido após tratamento térmico em estufa.

Figura 1. Espectros de FTIR da carga amido antes e depois do tratamento térmico em estufa por 4 horas a 50 °C.

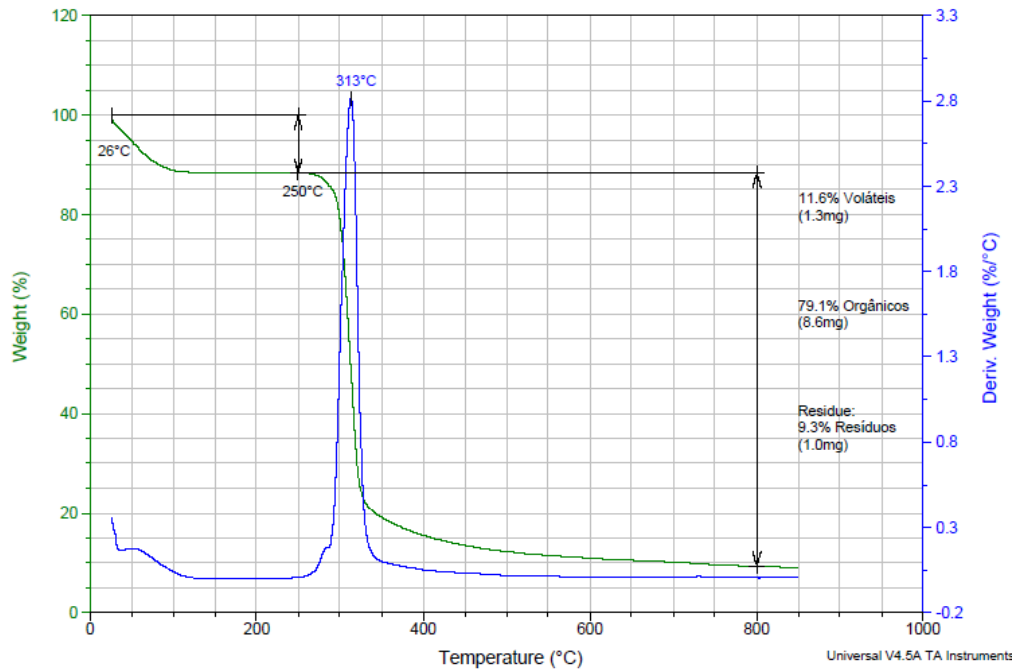


Fonte: Autores.

Foram identificadas as bandas intensas entre 3200 e 3600 cm^{-1} causadas devido às vibrações de alongamento do grupo O-H. Próximo a 2930 cm^{-1} observa-se uma banda bem definida atribuída à vibrações de alongamento das ligações C-H. Em 1650 cm^{-1} é possível visualizar uma banda devido à deformação angular do OH de moléculas de água absorvidas. A banda em 1460 cm^{-1} se deve à deformação angular do grupo CH_2 presente no anel. As bandas na região entre 950 a 1200 cm^{-1} são bandas características do amido e são atribuídas aos estiramentos da ligação C-O, com destaque para a banda em torno de 1160 cm^{-1} , consequente de vibrações de alongamento da ligação α -1-4 C-O-C em aproximadamente 1000 cm^{-1} , devido a estiramentos da ligação C-O do anel (Kurdziel et al., 2022; Balmayor et al., 2009).

Através da análise termogravimétrica foi possível confirmar a perda de água no amido após o tratamento térmico. Os resultados de TGA apresentam perda de massa em dois estágios. O primeiro tem início em torno de 30 °C e encerra em cerca de 100 °C, este estágio corresponde a evaporação da água que recobre as partículas. O segundo estágio ocorre em 250 °C e refere-se à degradação dos polissacarídeos que compõem as amostras (Isotton, 2013). A Figura 2 mostra tal efeito, onde é possível observar que, no primeiro evento há uma perda de 11,6% de massa e, no segundo evento 79,1% de massa.

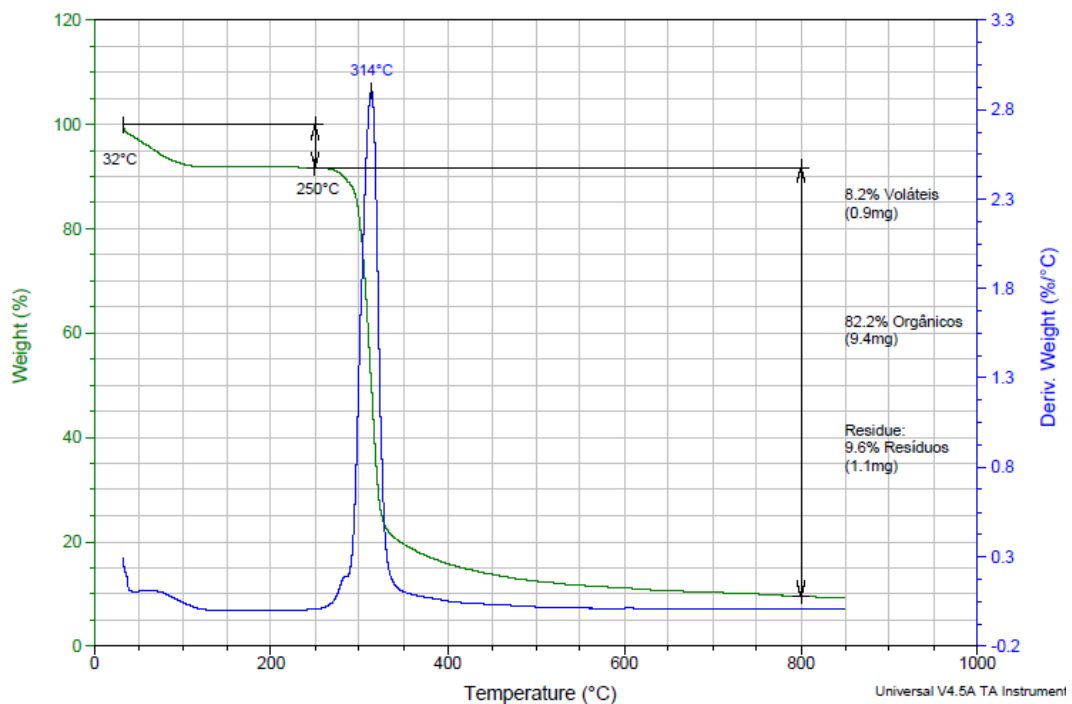
Figura 2. Curva de TGA do amido sem tratamento térmico.



Fonte: Autores.

Foi possível observar que após o tratamento térmico em estufa, ainda há água nas partículas de amido, porém a quantidade de água presente diminuiu para 8,2% de massa. A Figura 3 mostra a análise térmica da amostra após processo de secagem em estufa.

Figura 3. Curva de TGA do amido após tratamento térmico em estufa por 4 horas a 50°C.

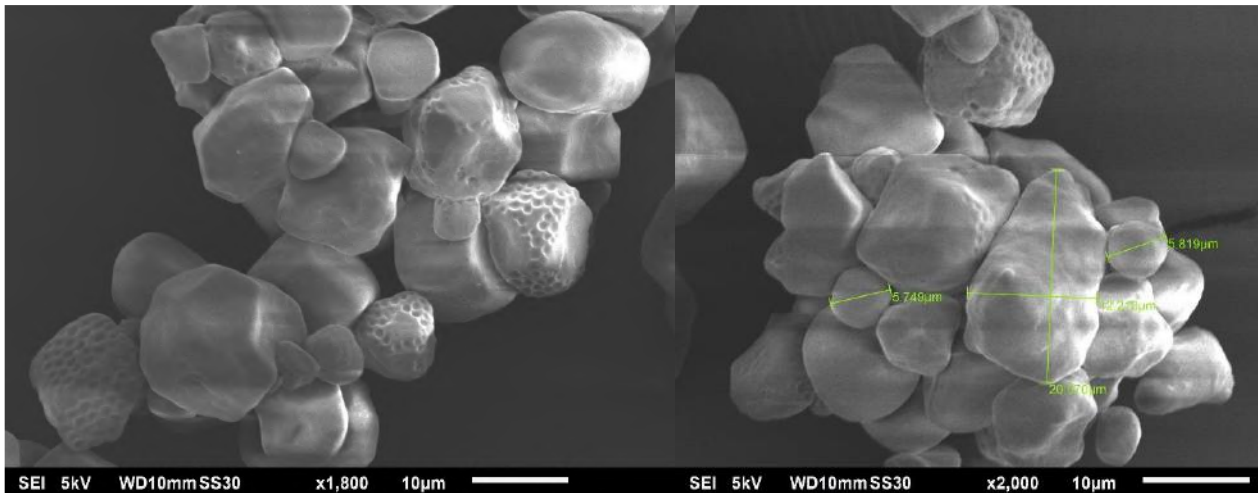


Fonte: Autores.

Análises de propriedades texturais e morfológicas

Na Figura 4, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do amido de milho natural. Observa-se que o amido de milho apresenta grânulos de tamanho não uniforme, com diâmetros na faixa de aproximadamente 5 a 20 μm e com formatos que variam de arredondados a poligonais, ligeiramente curvados com hilo pontuado.

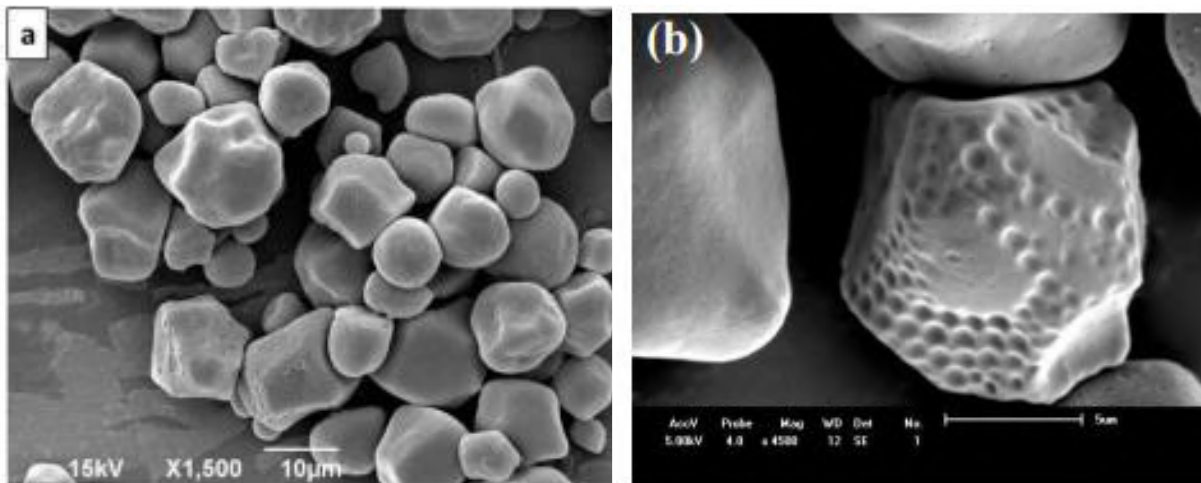
Figura 4. Micrografia do amido obtida por microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Autores.

A micrografia obtida está de acordo com a literatura, pois mencionam morfologia poliédrica e polimorfismo (Freitas et al., 2005). A Figura 5 demonstra um exemplo de micrografia do amido de milho natural.

Figura 5. Exemplo de micrografia de amido de milho por microscópio eletrônico de varredura.

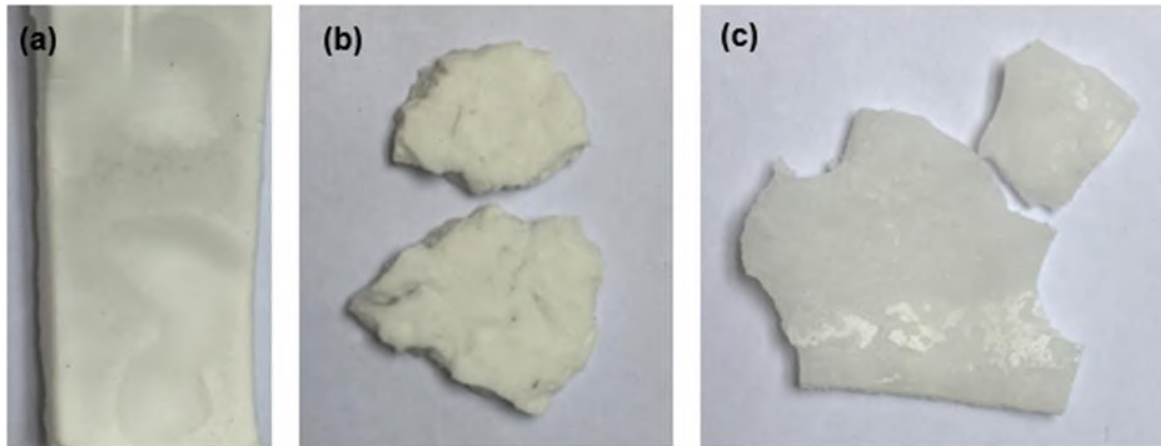


Fonte: Adaptado de Isontton, (2013) e Reis et al., (2016).

Caracterização dos compósitos de poliuretano

Através da análise visual realizada verificou-se um aspecto bem diferente entre o PU puro e os compósitos de PU/amido. O PU puro apresenta flexibilidade, enquanto os compósitos obtidos apresentam-se muito quebradiços, conforme Figura 6.

Figura 6. Amostras obtidas: (a) PU puro, (b) PU3 e (c) PU5.

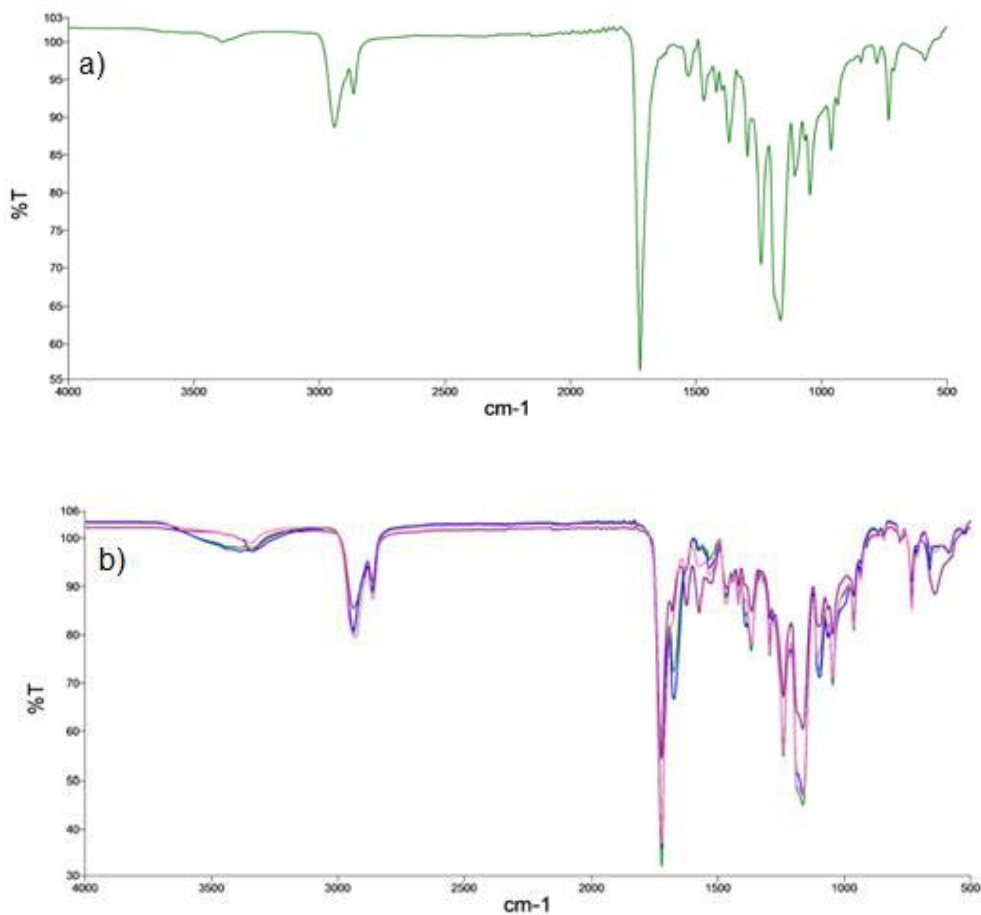


Fonte: Autores.

Estrutura química dos compósitos

O PU puro (PU0), e os compósitos (PU1, PU2, PU3 e PU5), foram caracterizados através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, a fim de confirmar a formação do poliuretano. A Figura 7 (a) apresenta o espectro do poliuretano puro, e a Figura 7 (b) apresenta os espectros sobrepostos dos compósitos de PU/amido.

Figura 7. Espectro de FTIR dos compósitos: (a) PU0; (b) PU1, PU2, PU3 e PU5.



Fonte: Autores.

Nos espectros apresentados na Figura 7, é possível observar ausência da banda na região de 2270 cm^{-1} , típica do grupo cianato (NCO), e presença da banda de 1725 cm^{-1} característica do grupo carbonila (C=O), confirmando que a policaprolactonadiol foi convertida em poliuretano, sem excesso de diisocianato no meio. Além disso, é factível notar duas bandas na região de 2860 cm^{-1} e 2932 cm^{-1} , representantes da deformação axial da ligação C-H dos grupos CH_2 e CH_3 . Pode-se observar bandas em 1385 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} referentes à ligação C-H (Souza et al., 2016; Wang et al., 2011).

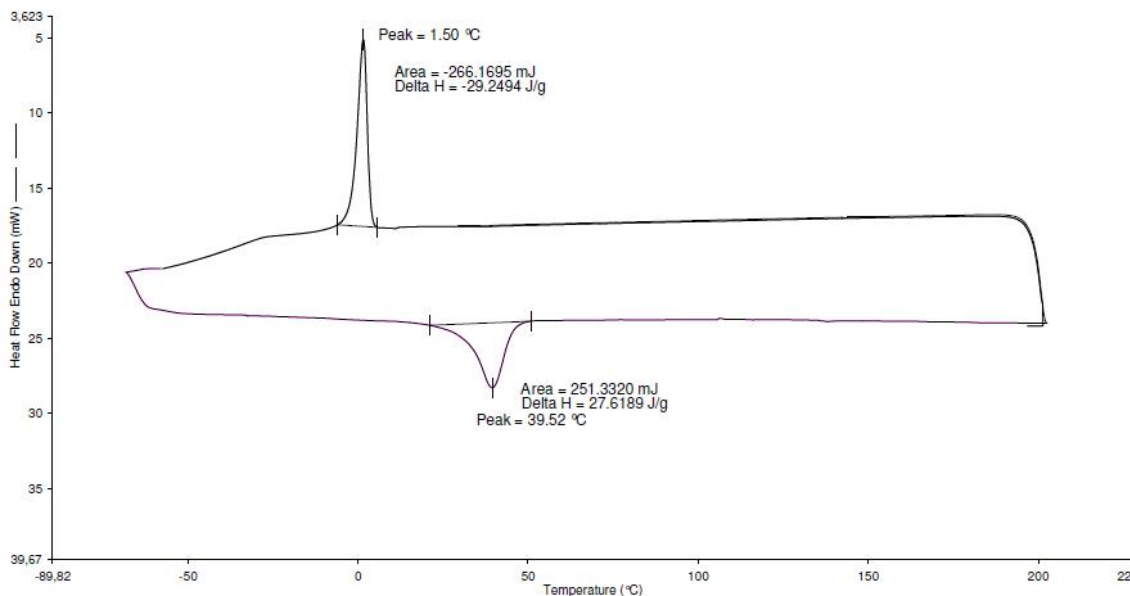
Comparando os espectros do polímero puro e do compósito PU01, não é possível observar estiramentos e bandas adicionais, provavelmente devido à baixa concentração de amido incorporada ao polímero. Por outro lado, ao comparar os espectros do polímero puro e dos compósitos PU2, PU3 e PU5 é notório uma leve modificação na região entre 3200 e 3600 cm^{-1} , pico característico do amido, mostrando interação química do amido com o PU.

Silva et al., 2013, constatou interação química entre o poliuretano, obtido com o polímero PCL, e uma carga inorgânica. O autor identificou alteração no espectro de infravermelho, mostrando a incorporação da carga no PU. Ono, 2019, também evidenciou este comportamento do amido, quando dispersou a carga em matrizes de polipropileno.

Comportamento térmico dos compósitos

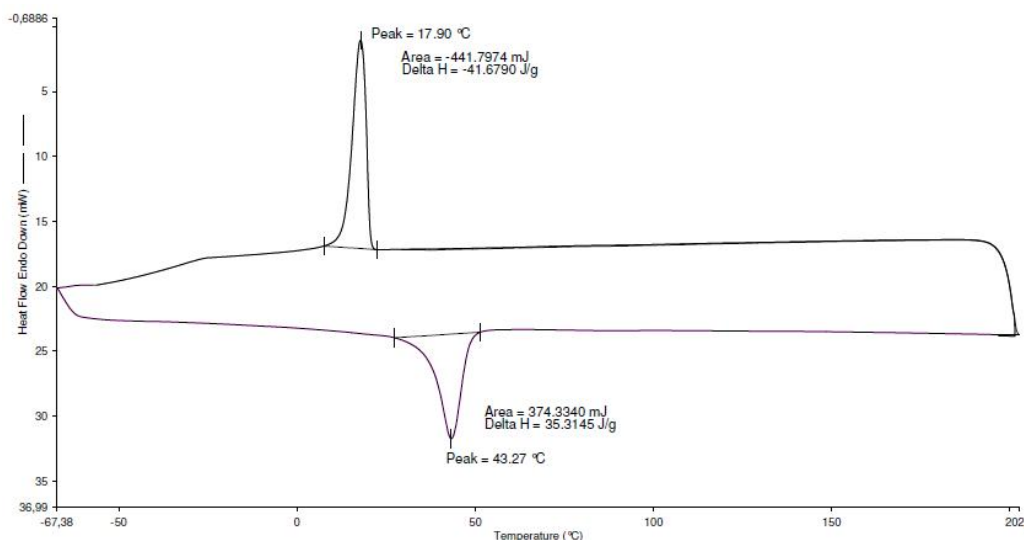
As curvas de DSC obtidas mostram que tanto na fase exotérmica quanto na fase endotérmica, ocorre apenas um pico de temperatura, conforme mostram as Figuras 8 e 9, referentes ao PU puro e ao compósito com 5% de carga, respectivamente. Este comportamento mostra a homogeneidade dos cristais formados na matriz polimérica. A curva superior representa a cristalização, enquanto que a fusão aparece na parte inferior.

Figura 8. Termograma de DSC do PU puro.



Fonte: Autores.

Figura 9. Termograma de DSC do compósito PU5.



Fonte: Autores.

Em suma, os resultados obtidos dos compósitos no DSC em função da temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalização (X_c), encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Dados de DSC dos compósitos PU0, PU1, PU2, PU3 e PU10 – Temperatura de cristalização (T_c); Entalpia de cristalização (ΔH_c); Temperatura de fusão (T_m); Entalpia de fusão (ΔH_f); Grau de cristalização (X_c).

Compósito	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c
PU0	1,50	-29,25	39,52	27,62	18,92
PU1	8,81	-52,47	36,66	48,06	32,92
PU2	8,68	-32,74	37,47	26,88	18,41
PU3	7,83	-46,68	37,67	41,68	28,55
PU5	17,90	-41,68	43,27	35,31	24,18

Fonte: Autores.

Conforme a Tabela 6, é possível verificar que apenas o compósito PU5 apresentou resultados promissores. A adição de uma maior quantidade de amido de milho resultou em um aumento expressivo nas temperaturas de cristalização e de fusão e grau de cristalização, quando comparado o compósito PU5 com o polímero puro, PU0. Os demais compósitos, PU1, PU2 e PU3, apresentaram um comportamento não uniforme, principalmente quanto ao grau de cristalização. Este fato pode ter ocorrido devido a uma má dispersão da carga na matriz. Sendo assim, é possível afirmar que somente a partir de 5% de carga dispersa, têm-se um aumento da organização da cadeia polimérica, reduzindo o segmento amorfo do poliuretano.

Batista, 2015, afirma que o grau de cristalinidade é de grande importância, pois interfere na maior parte das propriedades dos polímeros, como propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas. Ademais, quanto maior o grau de cristalização, mais eminentes são as propriedades de rigidez, densidade, resistência química, e temperatura de fusão.

Conforme previsto na literatura é possível observar que a temperatura de fusão do compósito PU5 aumentou aproximadamente 3,8 °C, em relação ao polímero puro, além disso, o grau de cristalinidade aumentou cerca de 5,3, em relação ao PU0. O aumento da temperatura de cristalização observada no compósito PU5, quando comparado ao polímero puro, se deve ao fato de que o amido de milho comercial pode estar contribuindo na nucleação do polímero, assim reduzindo a mobilidade de segmentos flexíveis em função da existência de cristais de maior tamanho (Machado et al., 2010).

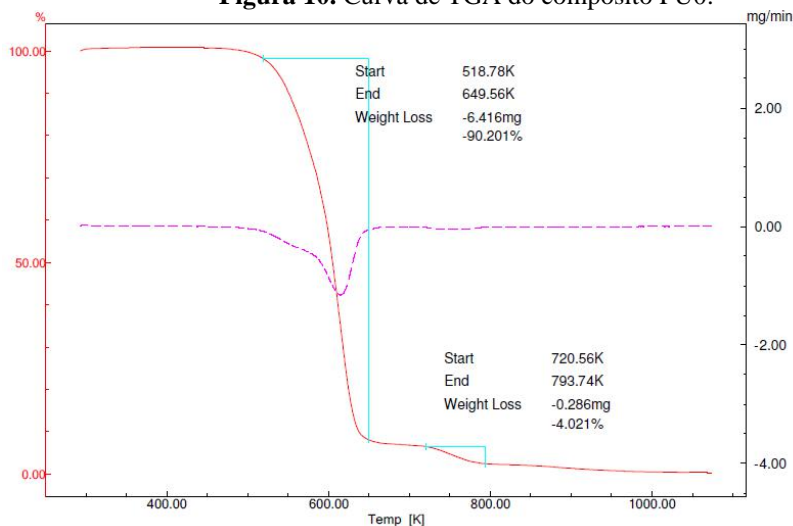
Assim como neste trabalho, Machado et al., 2010 também obtiveram aumento nas temperaturas de cristalização e de fusão e grau de cristalização somente a partir de 5% de carga, em seu trabalho de obtenção de compósito de polipropileno/argila bentonita.

Estabilidade térmica dos compósitos

A análise termogravimétrica possibilitou determinar a estabilidade térmica dos microcompósitos. Esta técnica é imprescindível para o entendimento da degradação da estrutura dos polímeros (Dessimon, 2016). As Figuras 10 e 11 apresentam os diagramas obtidos por meio de TGA, para os compósitos PU0 e PU3, respectivamente.

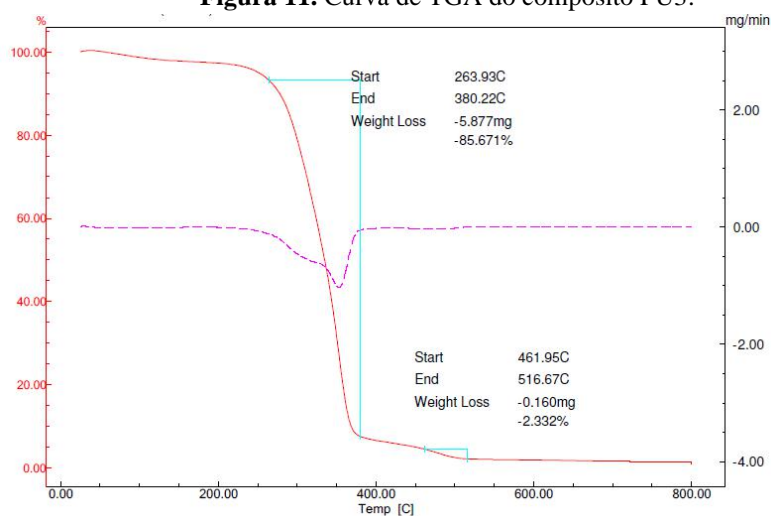
Através da análise termogravimétrica, foi possível observar um aumento de 18,30°C e 21,0°C nas temperaturas iniciais de degradação do PU3 e PU5, respectivamente, em relação ao polímero puro, PU0, demonstrando que a resistência térmica aumentou. Para os demais compósitos, PU1 e PU2 pode-se dizer que as temperaturas iniciais de degradação são iguais à do PU0, devido ao erro intrínseco ao método.

Figura 10. Curva de TGA do compósito PU0.



Fonte: Autores.

Figura 11. Curva de TGA do compósito PU3.



Fonte: Autores.

A Tabela 7 mostra os resultados da temperatura inicial de degradação dos compósitos (T_{onset}).

Tabela 7. Temperatura inicial (T_{onset}) de degradação dos compósitos PU0, PU1, PU2, PU3 e PU5.

Compósito	T_{onset} (°C)
PU0	245,63
PU1	248,91
PU2	240,57
PU3	263,93
PU5	266,66

Fonte: Autores.

O resultado obtido era esperado, de acordo com o que há literatura em termos de junção de carga em polímeros para alterar suas propriedades originais. Segundo Munoz et al., 2018, com a adição de um reforço têm-se ganhos quanto a estabilidade térmica em compósitos. A carga dispersa na matriz polimérica está agindo como um isolante térmico, assim reduzindo a difusão do calor. O aumento de resistência térmica obtido nos compósitos PU3 e PU5 pode ser explicado pelas propriedades de barreiras das cargas, pois o amido presente está atuando como obstáculo para o transporte de massa, impedindo a condução de produtos voláteis derivados da desagregação do poliuretano (Du et al., 2006; Silva et al., 2013).

Em um estudo sobre a incorporação de serragem de couro *wetblue*, em uma matriz de poliuretano, Dessimon, 2016, afirma que a carga utilizada gerou compósitos com temperatura de degradação térmica superiores ao polímero puro. Ou seja, a carga fez com que as cadeiras do polímero se conservassem intactas a temperaturas superiores ao polímero puro.

Morfologia dos compósitos

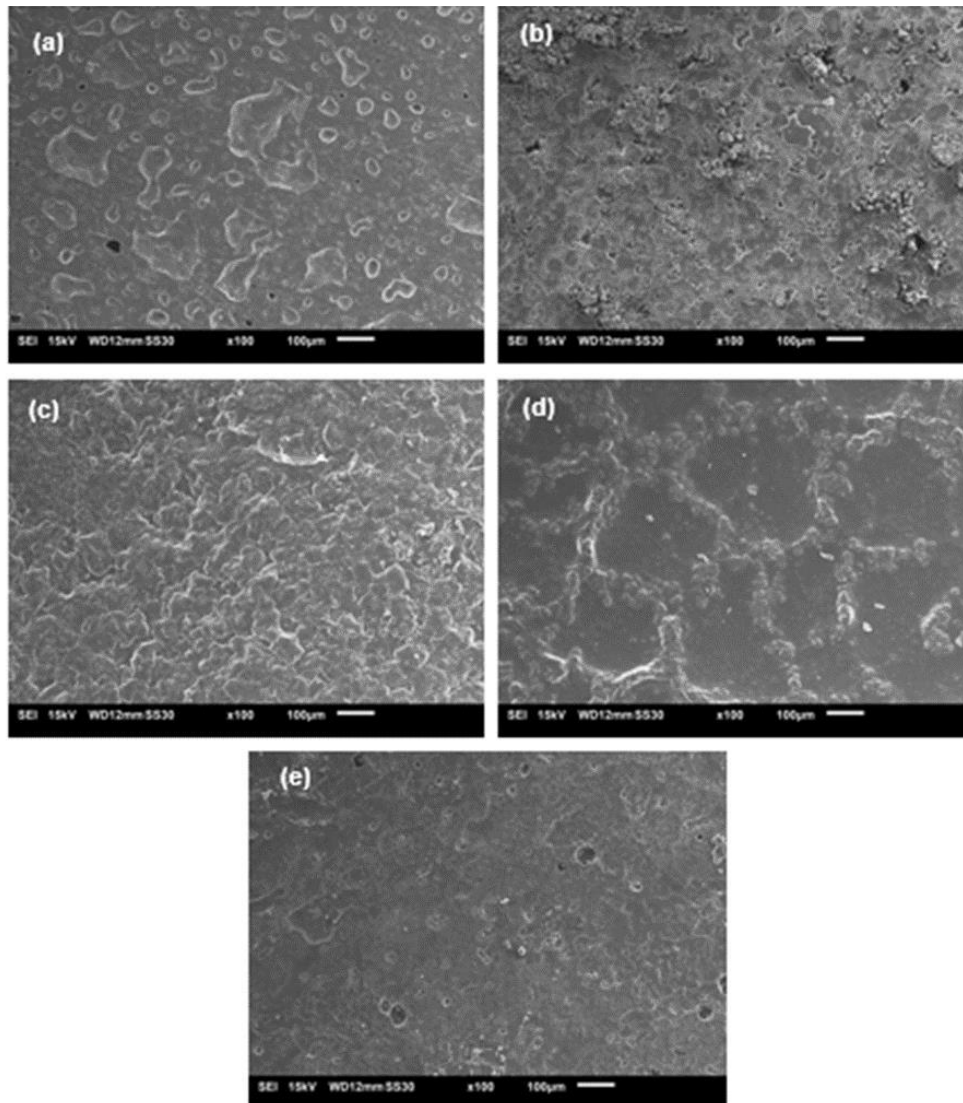
Buscando avaliar a dispersão do amido na matriz polimérica, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 12 ilustra as micrografias obtidas do polímero puro e dos compósitos com ampliação de 100x.

Analisando as micrografias apresentadas na Figura 12 é possível observar que nos compósitos PU1, PU2 e PU3 não ocorreu uma dispersão satisfatória, pois nota-se a presença de irregularidades na morfologia. Por outro lado, a micrografia obtida para o PU5 mostra uma boa dispersão do amido na matriz polimérica, sendo assim, a polimerização deste compósito permitiu a interação do amido com o polímero.

Apenas o compósito PU5 apresentou uma dispersão satisfatória, pois segundo Silva et al., 2013 é extremamente importante que se tenha uma distribuição uniforme da carga para maximizar as características térmicas e mecânicas da matriz polimérica. Além disso, Prado et al., 2015, afirma que uma boa dispersão impede falhas no material e evita a formação de pontos de concentração de tensão.

Em seu trabalho sobre compósitos reforçados com fibra de sisal, Embrapa, 2012, concluiu que a adição de 10% de fibras apresenta uma dispersão muito melhor do que com 5% de fibras, e que a partir de 20% de carga formam-se agregados superiores aos formados em 5%. Ou seja, até um determinado patamar, uma maior quantidade de carga favorece a dispersão até atingir uma concentração limitante, onde não ocorre mais incorporação da carga na matriz polimérica uniformemente. Chen et al., 2016 geraram compósitos de PCL com fibra de vidro através da polimerização *in situ*, e obtiveram compósitos com distribuição homogênea da fibra de vidro. Além disso, concluíram que a adição da carga gerou um compósito com propriedades mecânicas superiores ao polímero puro.

Figura 12. Micrografias com ampliação de 100x (a) PU0; (b) PU1; (c) PU2; (d) PU3; (e) PU5



Fonte: Autores.

Molhabilidade

Pela técnica de molhabilidade foi possível avaliar a superfície dos compósitos. A Tabela 8 apresenta os valores médios dos ângulos de contato entre os compósitos e uma gota de água.

Tabela 8. Ângulo de contato dos compósitos PU0, PU1, PU2, PU3 e PU5.

Compósito	Ângulo de contato (em graus)
PU0	76,3
PU1	77,8
PU2	79,6
PU3	81,7
PU5	87,1

Fonte: Autores.

Avaliando os resultados apresentados é possível concluir que os compósitos apresentam um comportamento predominantemente hidrofílico. Além disso, observa-se uma tendência de aumentar o ângulo de contato conforme aumenta a

concentração de amido presente no compósito. Porém, devido ao erro inerente ao método, e a superfície irregular das amostras, é possível afirmar que não houve variação na molhabilidade quando comparado o polímero puro com os compósitos PU1, PU2 e PU3. Já o compósito PU5 apresentou um comportamento menos hidrofílico que os demais compósitos, com um ângulo de contato aproximadamente 11° maior que o polímero puro. Tal comportamento pode ser concedido pela maior quantidade de carga, diminuindo o número de poros. Além disso, este comportamento vai ao encontro ao que foi observado no MEV, onde a superfícies do compósito PU apresentou-se muito mais homogênea que as demais.

O comportamento observado é semelhante ao que o autor Artiaga, 2014 encontrou em seu estudo sobre compósitos de poliuretano. Artiaga, 2014 atribui a diminuição da molhabilidade à modificação da morfologia superficial promovida pelo acréscimo de carga.

4. Conclusão

Através dos resultados alcançados no presente trabalho, conclui-se que o método de polimerização *in situ* foi eficiente para a obtenção de microcompósitos de poliuretano/amido, uma vez que foi possível confirmar por meio dos espectros de FTIR a formação da cadeia polimérica, e através das micrografias a integração do amido na matriz polimérica.

Apesar dos compósitos obtidos apresentam-se quebradiços, a discussão dos resultados mostra que pequenas quantidades de amido na matriz polimérica geram mudanças nas propriedades do material apresentando melhorias. O microcompósito com 5% de amido, em massa, foi o material que teve maiores mudanças das propriedades, em relação ao polímero puro, e exibiu o melhor desempenho. O PU5 apresentou grau de cristalinidade superior ao polímero puro, influenciando na diminuição da mobilidade dos segmentos flexíveis e no acréscimo da organização da cadeia polimérica. Além disso, mostrou-se mais estável termicamente, pois o mesmo começou a degradar cerca de 20 °C acima do polímero puro, chegando a aproximadamente 267 °C. Ademais, a análise de MEV mostrou uma boa dispersão da carga na matriz polimérica e através do ensaio de molhabilidade afirma-se que se obteve uma superfície ligeiramente menos hidrofílica.

Pode-se afirmar que os objetivos deste trabalho foram alcançados. A estrutura da carga foi avaliada, as sínteses dos microcompósitos foram realizadas em laboratório, possibilitando análise comparativa dos compósitos com o polímero puro, através das diferentes técnicas propostas e concluiu-se que o PU5 foi o compósito mais eficiente, porém é necessário um maior número de análises para possuir informações a respeito das propriedades dos microcompósitos de poliuretano/amido, principalmente sobre os parâmetros de síntese dos mesmos, possibilitando aprofundamento científico dessa composição.

Como sugestão para trabalhos futuros indica-se a mudança dos parâmetros de síntese dos compósitos, buscando um material com flexibilidade assim como o polímero puro bem como o desenvolvimento de microcompósitos com amido de outras fontes vegetais.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CNPq, entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: CAPES, FAPERGS e FINEP.

Referências

- Alghamdi M. N. (2020). Thermoplastic composite system using polymer blend and fillers. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, In Press, Corrected Proof.
- Artiaga, K. C. M. (2014). *Desenvolvimento e aplicação do compósito plástico madeira (Poliuretano/resíduo de MDF) na indústria de base de calçados*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 79 p.
- Balmayor, E. R., Tuzlakoglu, K., Azevedo, H. S., Reis, R. L. (2009). Preparation and characterization of starch-poly-ε-caprolactone microparticles incorporating bioactive agents for drug delivery and tissue engineering applications. *Acta Biomaterialia*, 5(4), 1035-1045.

- Batista, N. L. (2015). *Estudo do efeito da cristalinidade nas propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos com aplicações aeronáuticas*. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 180 p.
- Chen, M., Parsons, A. J., Felfel, R. M., Rudd, C. D., Irvine, D. J., Ahmed, I. (2016). In-situ polymerisation of fully bioresorbable polycaprolactone/phosphate glass fibre composites: In vitro degradation and mechanical properties. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 59, 78-89.
- Dessimon, D. L. (2016). *Microcompósitos de poliuretanos, por polimerização in situ, com resíduo wet blue da indústria coureira*. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) – Curso de Engenharia Química, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, 75 p.
- Du, M., Guo, B., Demin, J. I. A. (2006). Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). *European Polymer Journal*, 42(6), 1362-1369.
- EMBRAPA. (2012). Compósito de amido termoplástico e policaprolactona reforçado com fibras de sisal pré-tratadas com peróxido alcalino. *VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio*, Fortaleza. São Carlos: LNNA, p.258-260.
- Estrela, C. (2018). *Metodologia científica: Ciência, Ensino e Pesquisa*. 3ª Edição, Editora: Artes Médicas, Universidade Federal de Goiás (FO/UFMG) – Goiás, 738p.
- Freitas, M. C. J, Tavares, D. Q. (2005). Caracterização do grânulo de amido de bananas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25(2), 217-222.
- Gurgel, D., Bresolin, D., Sayer, C., Filho, L. C., Araújo, P. H. H. (2021). Flexible polyurethane foams produced from industrial residues and castor oil. *Industrial Crops and Products*, 164, 113377.
- Isotton, F. S. (2013). *Desenvolvimento e caracterização de filmes de amido de milho eterificado com plastificante glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Programa de Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 100 p.
- Kurdziel, M., Łabanowska, M., Pietrzyk, S., Pająk, P., Królikowska, K., Szwengiel, A. (2022). The effect of UV-B irradiation on structural and functional properties of corn and potato starches and their components. *Carbohydrate Polymers*, 289(1), 119439.
- Machado, M. L. C., Pereira, N. C., Miranda, L. F., Terence, M. C., Pradella, J. G. C. (2010). Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero Poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. *Materials Research*, 20(1), 65-71.
- Munoz, P. A. R., Oliveira, C. F. P., Amurin, L. G., Rodriguez, C. L. C., Nagaoka, D. A., TAVares, M. I. B., Domingues, S. H., Andrade, R. J. E., Fechine, G. J. M. (2018). Novel improvement in processing of polymer nanocomposite based on 2D materials as fillers. *Express Polymer Letters*, 12, 930-945.
- Ojogbo, E., Ogunsona, E. O., Mekonnen, T. H. (2020). Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*, 7–8, p.100028.
- Ono, R. (2019). *Obtenção e caracterização de compósitos de copolímero aleatório de polipropileno e carga de amido de mandioca*. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, 39 p.
- Prado, M. A., Dias, G., Carone, C. L., Ligabue, R., Dumas, A., Martin, F., Roux, C. L., Micoude, P., Einloft, S. (2015). Synthetic silico-metallic mineral particles (SSMMP) as nanofillers: comparing the effect of different hydrothermal treatments on the PU/SSMMP nanocomposites properties. *Polymer Bulletin*, 72, p.2991–3006.
- Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., Shitsuka, R. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. UFSM, 119p.
- Ravindren, R., Mondal, S., Nath, K., Narayan C. (2019). Investigation of electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of preferentially distributed conductive filler in highly flexible polymer blends nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 118, p.75-89.
- Reis, M. M., Brito, G. F., Santos, Z. I. G., Ueki, M. M., Santos, R. F. A. (2016). Avaliação do tipo de compatibilizante nas propriedades de blendas de polietileno/amido. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 22, p.9623-9633.
- Severino, A. J. (2013). *Metodologia do trabalho científico*. 3ª Edição, Cortez Editora, São Paulo – SP, 274p.
- Silva, V. D., Santos, L., Subda, S. M., Ligabue, R. (2013). Synthesis and characterization of polyurethane/ titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. *Polymer Bulletin*, 70(6), 1819–1833.
- Soni, S. S., Rodell, C. B. (2021). Polymeric materials for immune engineering: Molecular interaction to biomaterial design. *Acta Biomaterialia*, 133(1), p.139-152.
- Souza, D. R. S., Mesquita, J. P., Lago, R. M., Caminhas, L. D., Pereira, F. V. (2016). Cellulose nanocrystals: A versatile precursor for the preparation of different carbon structures and luminescent carbon dots. *Industrial Crops and Products*, 93, 121-128.
- Szycher, M. (2013). *Handbook of polyurethanes*. 2º ed. New York: Taylor & Francis group.
- Travinskaya, T. V., Brykova, A. N., Babkina, N. V., Mamunya, Y. P., Shtompel, V. I., Robota, L. P., Savelyev, Y. V. (2021). Structural peculiarities, thermal and viscoelastic properties of ionomeric polyurethanes based on renewable raw materials. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 26(5), 458-469.
- Wang, T., Yu, C., Yang, C., Shieh, Y., Tsai, Y., Wang, N. (2011). Preparation, Characterization, and Properties of Polyurethane-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes and Derived Polyurethane Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 1-9.