



IMPACTO TÉRMICO DA DISPERSÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE EM MATRIZ POLIURETÂNICA COM AUXÍLIO DE LÍQUIDO IÔNICO

Kim L. D. Maus¹; Leonardo M. dos Santos², Carlos L. P. Carone¹

¹Universidade Feevale

²Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

0192073@feevale.br

Palavras-Chave: Poliuretano, Funcionalização, Resistência Térmica.

Introdução

O poliuretano (PU) apresenta ampla aplicação industrial devido à sua versatilidade, resistência, durabilidade, resistência à abrasão e capacidade de isolamento térmico, sendo empregado em setores como automotivo, construção civil, calçados e eletrodomésticos (Kaur et al., 2022; Wang et al., 2023; Dong et al., 2024). A incorporação de cargas naturais em matrizes poliméricas constitui uma estratégia para modificar as propriedades do material, com destaque para a celulose nanocristalina (CNC), que apresenta elevada área superficial, baixo peso, alta reatividade, elevado módulo de elasticidade e origem renovável (Cao et al., 2012). Entretanto, a elevada energia superficial da CNC favorece interações entre as partículas e a formação de aglomerados, dificultando sua dispersão na matriz e reduzindo a área de contato efetiva entre as fases. Esse comportamento pode gerar regiões de fragilidade e limitar o desempenho do compósito (Zhang et al., 2021; Rahman et al., 2025).

Nesse contexto, o emprego de agentes compatibilizantes constitui uma alternativa para melhorar a dispersão da carga e a interação entre CNC e matriz polimérica. Entre esses materiais, os líquidos iônicos apresentam características de interesse devido à sua elevada polaridade, à possibilidade de combinação entre diferentes cátions e ânions e à capacidade de interagir com superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas. Essas características favorecem a modificação da superfície da carga, a afinidade com a matriz e a redução da formação de aglomerados (Sanchez Ramires, 2014; Santasalo; Wiedmer, 2025). A aplicação de líquidos iônicos na modificação de CNC também é descrita por Zielinska et al. (2022), Schwonke et al. (2023) e Wu et al. (2024), indicando essa abordagem como alternativa para melhorar a interação da nanocelulose com matrizes poliméricas. A resposta térmica de compósitos de PU contendo CNC depende da concentração da carga, da dispersão das partículas e das interações estabelecidas com a matriz. Em seu estudo Marcelino (2022) observou redução da resistência térmica de compósitos de PU com CNC, Hamou et al. (2025), por sua vez, relataram aumento da estabilidade térmica em compósitos de PU contendo CNC, reforçando que a resposta do sistema está relacionada à composição e às condições de processamento e dispersão da carga.

Essas diferenças justificam a investigação da influência de agentes de compatibilização sobre o comportamento térmico do material, onde a incorporação de líquidos iônicos pode atuar como espaçadores moleculares e agentes plastificantes, reduzindo a intensidade de interações intermoleculares e favorecendo a mobilidade das cadeias (Correia et al., 2020; Thasneema et al., 2020; Hamou et al., 2025).



Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o impacto da incorporação de CNC e do 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([Bmim]NTf₂) sobre o comportamento térmico de uma matriz poliuretânica, com foco na estabilidade à degradação e nas transições térmicas determinadas por TGA e DSC, buscando estabelecer uma base para o controle da dispersão da CNC e para o desenvolvimento de compósitos de PU com comportamento térmico adequado às condições de aplicação.

Material e Métodos

A metodologia foi estruturada para avaliar o comportamento térmico do poliuretano (PU) e dos compósitos contendo celulose nanocristalina (CNC), com foco na influência de um gel polimérico de [Bmim]NTf₂ sobre a estabilidade térmica e as transições térmicas do PU.

O poliuretano foi sintetizado a partir de policaprolactonadiol (PCL), 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) e dibutil dilaurato de estanho (DBTL), utilizando um reator de bancada constituído por balão de fundo redondo de cinco bocas. O sistema foi equipado com agitador mecânico, termômetro, funil de adição, entrada de nitrogênio e condensador de refluxo. A reação foi conduzida a 60 ± 5 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio e agitação de 500 rpm. O HDI foi adicionado por gotejamento para controlar a reação e evitar a cristalização imediata do sistema.

O gel polimérico foi preparado através de adaptação ao estudo correlato de Fukushima e Aida (2007). Foi realizada uma mistura de 1:5 entre a CNC e o [Bmim]NTf₂, onde a suspensão foi submetida à sonicação em banho ultrassônico durante 1 h, até a formação de uma estrutura de maior viscosidade, caracterizando a obtenção do gel. Para a preparação dos compósitos na qual o líquido iônico compôs a estrutura do material, o gel foi incorporado ao sistema reacional antes do gotejamento do HDI.

Para alcançar o objetivo proposto, foram avaliadas sete formulações, sendo elas: PU₀, correspondente ao poliuretano sem carga, PU-CNC_{1%}, PU-CNC_{2%} e PU-CNC_{3%}, contendo 1, 2 e 3% em massa de CNC, respectivamente e PU-GP_{1%}, PU-GP_{2%} e PU-GP_{3%}, contendo gel polimérico de [Bmim]NTf₂ com 1, 2 e 3% de CNC.

A caracterização térmica foi realizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). A DSC foi conduzida em equipamento Perkin Elmer DSC 6000, conforme ASTM D3845-15, utilizando quatro ciclos, sendo dois de aquecimento e dois de resfriamento, à taxa de 10 °C/min, entre -80 e 200 °C. Foram determinadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m). Enquanto a TGA foi realizada em equipamento Q600 da TA Instruments, em atmosfera de ar sintético com vazão de 60 mL/min, taxa de aquecimento de 20 °C/min e faixa de 25 a 800 °C. A partir das curvas termogravimétricas e de sua derivada (DTG), foi avaliada a temperatura característica de degradação das formulações.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos por TGA (Tabela 1) evidenciaram alterações na estabilidade térmica do poliuretano após a incorporação da CNC e do gel polimérico contendo [Bmim]NTf₂. A amostra de referência PU₀ apresentou temperatura de máximo de degradação de 349,17 °C. Com a incorporação de CNC, esse valor aumentou para 374,43 °C na PU-CNC_{1%}, 401,87 °C na PU-CNC_{2%} e 381,69 °C na PU-CNC_{3%}. Esse comportamento indica que a presença da nanocelulose retardou a degradação da matriz, com maior efeito na concentração de 2%.

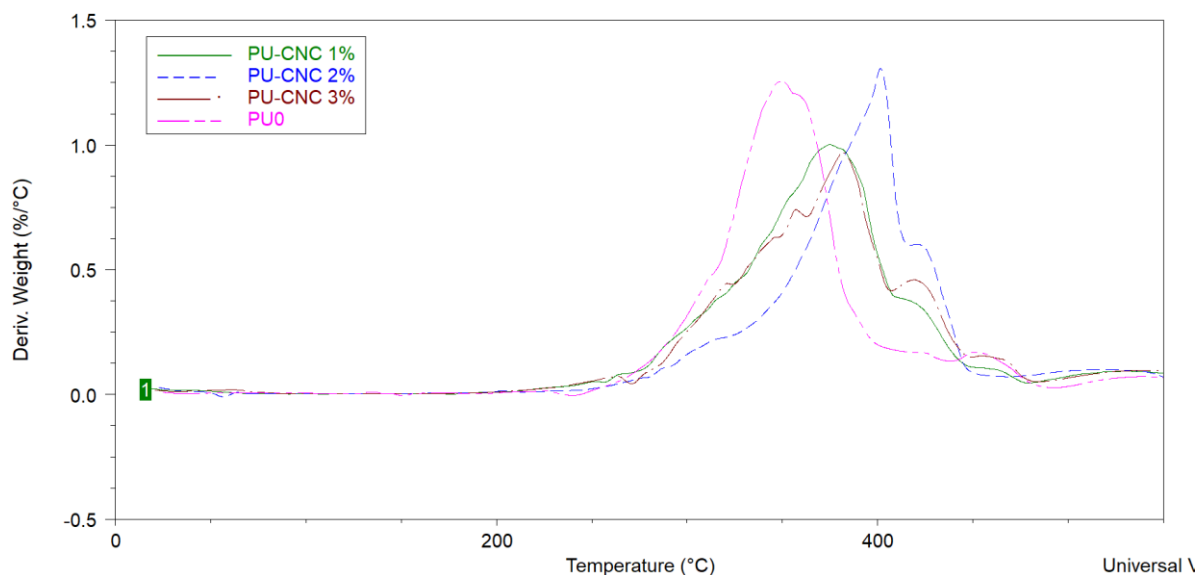
Tabela 1 – Picos de degradação e % de resíduo das composições estudadas

	PU ₀	PU-CNC _{1%}	PU-CNC _{2%}	PU-CNC _{3%}	PU-GP _{1%}	PU-GP _{2%}	PU-GP _{3%}
Pico de Degradação (°C)	349,17	374,43	401,87	381,69	361,52	391,78	394,27
Resíduo (%)	0,19%	7,33%	3,17%	2,78%	0,70%	15,31%	2,58%

Fonte: Autores (2026).

O aumento observado nas formulações PU-CNC está relacionado às interações entre os grupos hidroxila presentes na superfície da celulose e os segmentos rígidos do poliuretano. Essas interações aumentam as restrições ao movimento das cadeias e dificultam a ruptura das estruturas da matriz durante o aquecimento. Hamou et al. (2025) também identificaram aumento da estabilidade térmica em sistemas PU/CNC, relacionando o comportamento à interação entre as fases. Os resultados obtidos seguem essa mesma tendência e reforçam a atuação da CNC como fase de reforço térmico. Porém, a relação entre teor de CNC e estabilidade térmica, não foi linear de modo que a PU-CNC_{2%} apresentou o maior pico de degradação (Figura 1), enquanto a PU-CNC_{3%} apresentou redução 5,02% em relação a concentração anterior. Esse comportamento indica que o aumento da concentração da carga não resulta necessariamente em ganhos contínuos de estabilidade e que em concentrações maiores, a interação entre os nanocristais favorece a formação de aglomerados, reduzindo a área de contato efetiva entre CNC e matriz (Zhang et al., 2021; Rahman et al., 2025).

Figura 1 – Picos de degradação das composições PU-CNC

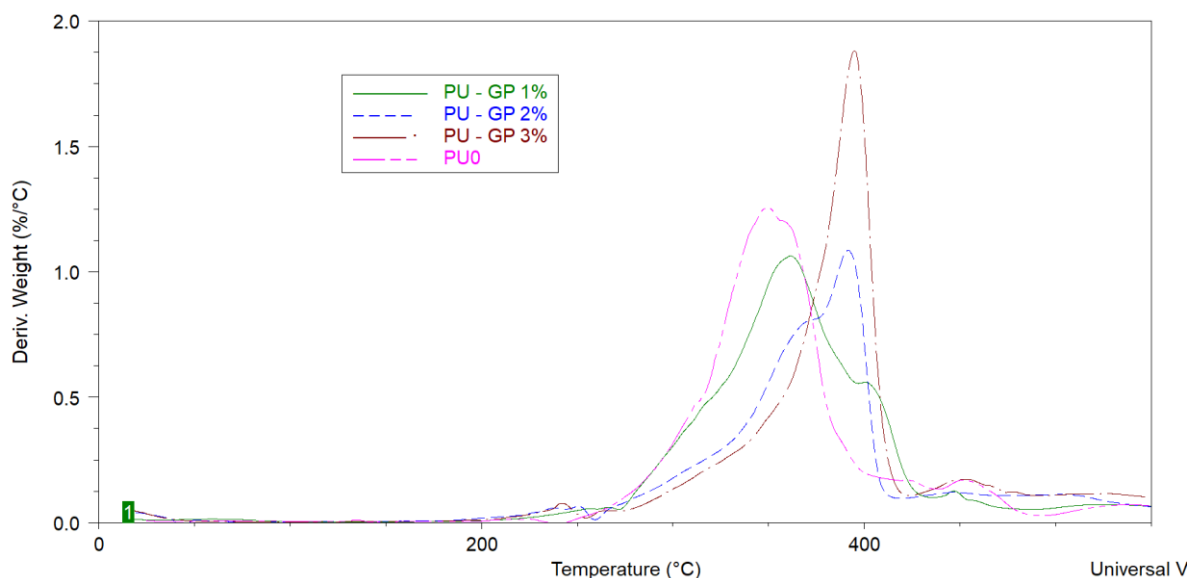


Fonte: Autores (2026).

Já a incorporação do [Bmim]NTf₂ (Figura 2) também elevou a temperatura de degradação em relação ao PU₀ além de mostrar maior linearidade na relação carga-resistência, do que as composições PU-CNC. Isso seria indicativo que a presença do líquido iônico na matriz fez com que a resistência térmica do compósito não sofresse tanto impacto relacionado a aglomeração da CNC, devido a maior dispersão da mesma sobre a matriz. Além disso, o estreitamento dos picos de DTG das composições PU-GP em relação as composições PU-CNC, reforçam a ideia de mobilidade molecular, apresentando um efeito plastificante do líquido iônico, já relatado pela literatura (Hamou et al., 2025). A PU-GP_{2%} apresentou ainda o maior

resíduo final, de 15,31%, indicando maior estabilidade da composição (Ahmed et al., 2017; Manimaran et al., 2024).

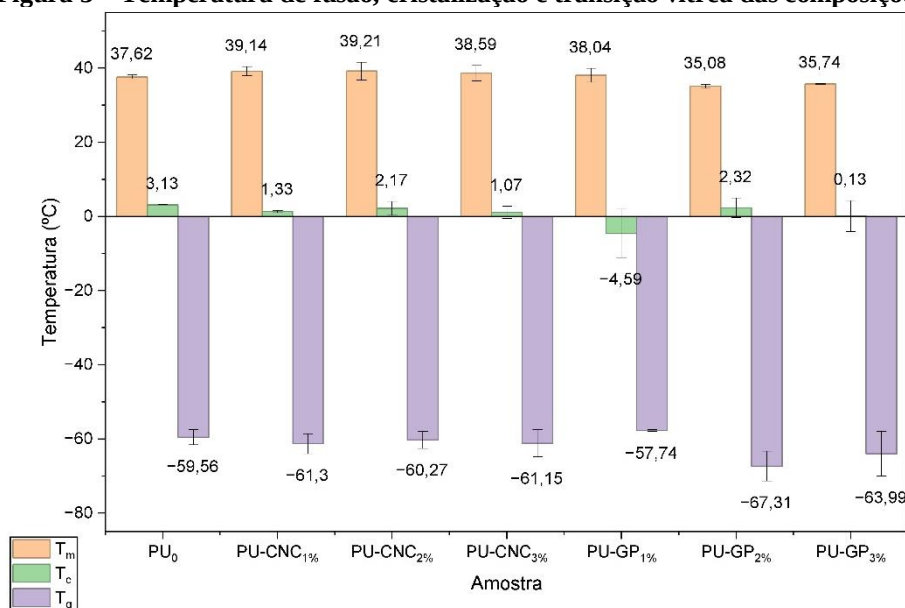
Figura 2 – Picos de degradação das composições PU-GP



Fonte: Autores (2026).

Correia et al. (2020) e Thasneema et al. (2020) descrevem líquidos iônicos como espaçadores moleculares, capazes de reduzir interações intermoleculares e aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas, já Da Luz et al. (2022), Wang et al. (2023) e Dias et al. (2024) também relacionam líquidos iônicos ao efeito plastificante em matrizes poliméricas, efeito que pode ser observado nos resultados obtidos através do DSC (Figura 3). A temperatura de fusão permaneceu entre $35,08 \pm 0,56$ °C e $39,21 \pm 2,37$ °C, indicando que a incorporação dos aditivos não alterou de forma expressiva os domínios cristalinos associados aos segmentos flexíveis do poliuretano. A principal alteração ocorreu nos eventos de cristalização e transição vítrea.

Figura 3 – Temperatura de fusão, cristalização e transição vítrea das composições





Fonte: Autores (2026).

A temperatura de cristalização (T_c) das composições PU-CNC apresentaram valores similares, sem diferença considerável entre os teores de carga em relação a composição referência. De acordo com Fadel (2021), essa baixa variação demonstra que dentro das composições estudadas a CNC exerceu influência limitada sobre a cinética de cristalização da matriz poliuretânicas. Já nas composições PU-GP, o efeito se torna mais evidente com destaque para composição PU-GP_{1%}, com T_c de $-4,59 \pm 6,50$ °C. Para Da Luz et al. (2022), Wang et al. (2023) e Dias et al. (2024), a ação plastificante do líquido iônico utilizado tende a aumentar a mobilidade molecular da matriz, o que pode por sua vez, dificultar a reorganização das cadeias poliméricas no momento da cristalização.

A temperatura de transição vítrea (T_g) apresentou comportamento semelhante, onde a composição PU₀ apresentou T_g de $-59,56 \pm 2,04$ °C, enquanto PU-CNC_{1%}, PU-CNC_{2%} e PU-CNC_{3%} apresentaram, respectivamente, $-61,30 \pm 2,68$ °C, $-60,27 \pm 2,31$ °C e $-61,15 \pm 3,69$ °C. A proximidade entre os valores demonstra que a CNC não promoveu alteração expressiva na mobilidade dos segmentos amorfos da matriz. Já nas composições PU-GP, a presença do [Bmim]NTf₂ na matriz provocou deslocamentos mais pronunciados. A redução observada nas formulações com maiores concentrações está relacionada ao aumento da mobilidade segmentar. Esse comportamento está de acordo com Correia et al. (2020) e Thasneema et al. (2020), que descrevem a atuação de líquidos iônicos como espaçadores moleculares. A redução da intensidade das interações intermoleculares favorece o deslocamento das cadeias e caracteriza o efeito plastificante do [Bmim]NTf₂. Os resultados obtidos estão esperados conforme literatura existente, de modo que Salama e Hesemann (2020), Diejomaoh et al. (2024) e Wu et al. (2024), destacam a atuação dos líquidos iônicos na compatibilização entre fases e na modificação do comportamento térmico de matrizes poliméricas.

A composição que apresentou melhor equilíbrio entre as duas análises foi a composição PU-GP_{2%}. A formulação atingiu 391,78 °C no pico de degradação, sendo 12,2% maior que o valor da composição referência e apresentou 15,31% de resíduo final, enquanto sua T_g sofreu uma redução de 25,88%. Mostrando que a atuação conjunta da CNC e do [Bmim]NTf₂ estabelece um equilíbrio entre restrição estrutural e mobilidade molecular.

Conclusões

De forma geral, os resultados demonstraram que a incorporação de CNC e do [Bmim]NTf₂ modificou o comportamento térmico da matriz poliuretânica. A incorporação somente da CNC nos compósitos aumentou a temperatura de degradação em todas as concentrações avaliadas, entretanto, o aumento do teor de CNC não promoveu ganhos contínuos, indicando que concentrações superiores favorecem a aglomeração dos nanocristais e reduzem a interação efetiva com a matriz. Em contraste a incorporação do líquido iônico através do gel realizado, apresentou comportamento mais regular entre as concentrações estudadas, favorecendo a dispersão da CNC na matriz e afetando a mobilidade das cadeias poliméricas, associando maior estabilidade térmica a um efeito plastificante.

Agradecimentos

Agradece-se ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e institucional concedido para o desenvolvimento desta pesquisa.

Referências



AHMED, Lubna *et al.* Study of thermal and mechanical behaviors of flame retardant polystyrene-based nanocomposites prepared via in-situ polymerization method. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 49, p. 228–239, set. 2017.

CAO, Xinwang *et al.* Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 1075–1080, out. 2012.

CORREIA, Daniela M. *et al.* Cellulose Nanocrystal and Water-Soluble Cellulose Derivative Based Electromechanical Bending Actuators. **Materials**, v. 13, n. 10, p. 2294, 15 maio 2020.

DA LUZ, Murilo *et al.* Poly(ionic liquid)s-based polyurethane blends: effect of polyols structure and ILs counter cations in CO₂ sorption performance of PILs physical blends. **Polymer Bulletin**, v. 79, n. 8, p. 6123–6139, ago. 2022.

DIAS, Guilherme *et al.* Cationic Imidazolium-Urethane-Based Poly(Ionic Liquids) Membranes for Enhanced CO₂/CH₄ Separation: Synthesis, Characterization, and Performance Evaluation. **Membranes**, v. 14, n. 7, p. 151, 9 jul. 2024.

DIEJOMAOH, Onajite T. *et al.* Surface modification of cellulose nanomaterials with amine functionalized fluorinated ionic liquids for hydrophobicity and high thermal stability. **Carbohydrate Polymers**, v. 344, p. 122519, nov. 2024.

DONG, Huanhuan *et al.* A Review of Polyurethane Foams for Multi-Functional and High-Performance Applications. **Polymers**, v. 16, n. 22, p. 3182, 15 nov. 2024 Fukushima e Ainda 2007

HAMOU, K. Ben *et al.* Enhancing electrochemical and thermo-mechanical performance of bio-based polyurethane nanocomposites polymer electrolyte reinforced with nanocrystalline cellulose for energy storage devices applications. **Electrochimica Acta**, v. 536, p. 146692, out. 2025.

KAUR, Raminder *et al.* Assessment of Bio-Based Polyurethanes: Perspective on Applications and Bio-Degradation. **Macromol**, v. 2, n. 3, p. 284–314, 4 jul. 2022.

MANIMARAN, Mageswari *et al.* Critical assessment of the thermal stability and degradation of chemically functionalized nanocellulose-based polymer nanocomposites. **Nanotechnology Reviews**, v. 13, n. 1, p. 20240005, 23 abr. 2024.

MARCELINO, Paulo Roberto Correia. **Desenvolvimento e caracterização de biocompósitos poliméricos reforçados com nanocristais de celulose**. Espírito Santo: Universidade Federal do Espírito Santo, 2022.

RAHMAN, Md Mahbubur *et al.* Polymer Nanocomposites with Optimized Nanoparticle Dispersion and Enhanced Functionalities for Industrial Applications. **Processes**, v. 13, n. 4, p. 994, 26 mar. 2025.

SALAMA, Ahmed; HESEMANN, Peter. Recent Trends in Elaboration, Processing, and Derivatization of Cellulosic Materials Using Ionic Liquids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 49, p. 17893–17907, 14 dez. 2020.

SÁNCHEZ RAMIREZ, Nedher. **Novos líquidos iônicos para aplicações como eletrólitos**. Doutorado em Química—São Paulo: Universidade de São Paulo, 21 ago. 2014.

SANTASALO, Sini; WIEDMER, Susanne K. Ionic liquids in liquid chromatography. **Journal of Chromatography Open**, v. 8, p. 100239, nov. 2025.

SCHWONKE, Rodrigo Passos; FARIAS, Daniel Tavares De; DELUCIS, De Avila. NANOCRISTAIS DE CELULOSE TRATADOS COM LÍQUIDO IÔNICO EM SOLVENTES DE DIFERENTES POLARIDADES. [S.d.].



THASNEEMA, K. K. *et al.* Thermal and spectroscopic investigations on three phosphonium based ionic liquids for industrial and biological applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 307, p. 112960, jun. 2020.

WANG, Xue *et al.* Polyurethanes Modified by Ionic Liquids and Their Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 14, p. 11627, 19 jul. 2023a.

WU, Hao *et al.* Self-assembly behavior and adhesive performance of imidazolium cation grafted cellulose nanocrystals in confined space. **Carbohydrate Polymers**, v. 336, p. 122127, jul. 2024

ZHANG, Haimo *et al.* Effect of agglomeration on the selective distribution of nanoparticles in binary polymer blends. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 149, p. 106590, out. 2021.

ZIELIŃSKA, Daria *et al.* Nanocellulose-Based Polymer Composites Functionalized with New Gemini Ionic Liquids. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 24, p. 15807, 13 dez. 2022.