

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS**

**EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE BASE FLORESTAL EM
PROPRIEDADES DE BIOESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO**

RAFAEL DE AVILA DELUCIS

Porto Alegre

2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS**

**EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE BASE FLORESTAL EM
PROPRIEDADES DE BIOESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO**

RAFAEL DE AVILA DELUCIS

O presente trabalho foi realizado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), dentro da Escola de Engenharia da UFRGS, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (PPGE3M/UFRGS)

Coorientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold (PGCIMAT/UFRGS)

Porto Alegre

2018

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (PPGE3M/UFRGS)

Coorientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold (PGCIMAT/UFRGS)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alcides Lopes Leão – DBB/UNESP-Botucatu

Profa. Dra. Rosane Angelica Ligabue – DQA/PUC-RS

Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana – PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Ao meu pai, Nelmar Delucis, pelo amor, amizade, e por personificar o significado transcendente que o trabalho deve ter.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pela fé, pela companhia nos momentos felizes e pelo amparo nas horas difíceis.

À minha família, meu pai (Nelmar Delucis), meu avô (Delmar Delucis) meus irmãos (Bruna, Diego e Davi Delucis), minha namorada (Nathália Reyes) e sua família, meus tios (Roberto Ferreira e Mery Delucis) e primos, pelo apoio, amor e amizade incondicionais.

À minha mãe (Luciana de Avila - *in memoriam*) e minha avó (Neli Bassini - *in memoriam*) pelos sacrifícios em prol de meu desenvolvimento e minha educação.

Ao professor Sandro Amico, meu orientador, pela amizade e pela oportunidade de um doutorado rico em aprendizados dos mais variados tipos.

Ao professor César Petzhold, meu coorientador, pela cordialidade e conselhos técnicos primordiais para a realização do trabalho.

Ao pesquisador Washington Magalhães, pela presença em meu exame de qualificação, sugestões durante o trabalho e cessão da lignina kraft e do lodo de papel reciclado.

Ao aluno de IC-Jr, Fábio Menezes, pela solicitude, obediência e dedicação.

Aos colegas de PG's do grupo de pesquisa GCOMP, pelo compartilhamento de experiências, angústias, sonhos e pela amizade, em especial os colegas Rafael Trindade, Maikson Tonatto, Frederico Eggers, Stephanie Nunes, Alan Brum, Francisco Bresolin e José Humberto Jr.

Ao professor Darci Gatto do CENG/UFPEL, pela amizade e disponibilidade do laboratório para alguns ensaios de caracterização.

À professora Amanda Oliveira do CDTec/UFPEL, pelo empréstimo do moinho utilizado para a moagem das cargas de base florestal.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos e à UFRGS pela ótima estrutura de trabalho.

Às empresas parcerias, Evonik Degussa Brasil Ltda. de Americana/SP e OleoPlan S.A. de Veranópolis/RS, que cederam matérias primas diversas para o preparo das espumas.

Obrigado a todos!

Onde existe o trabalho, existe a riqueza e onde
existe a cooperação, existe a paz.

Paulo de Tarso

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS

Artigos completos publicados em periódicos

DELUCIS, R. A.; MAGALHAES, W. L. E.; PETZHOLD, C. L.; AMICO, S. C. Forest-based resources as fillers in biobased polyurethane foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 3, 2018.

DELUCIS, R. A.; MAGALHAES, W. L. E.; PETZHOLD, C. L.; AMICO, S. C. Thermal and combustion features of rigid polyurethane biofoams filled with four forest-based wastes. **Polymer Composites**, 2018, aceito, doi: 10.1002/pc.24784.

Capítulos de livro publicados

DELUCIS, R. A.; MAGALHAES, W. L. E.; PETZHOLD, C. L.; AMICO, S. C. Filled bio-based polyurethane foams as cores for sandwich panels. In: Munmaya Mishra. (Org.). **Encyclopedia of Polymer Applications**. 1ed. New York: Taylor & Francis Group, 2017, v. 1, p. 1-41.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

DELUCIS, R. A.; PETZHOLD, C. L.; AMICO, S. C. Water uptake and compressive properties of forestry wastes filled semi-rigid bio-based polyurethane foams. In: **International Conference on Advanced Materials & Processing**, 2017, Virudhunagar.

DELUCIS, R. A.; MENEZES, F. H.; PETZHOLD, C. L.; AMICO, S. C. Morfologia de bioespumas de poliuretano reforçadas com resíduos florestais. In: **14º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2017, Águas de Lindóia.

DELUCIS, R. A.; PETZHOLD, C. L.; AMICO, S. C. Resíduos florestais como reforço em espumas rígidas de poliuretano. In: **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2016, Natal.

RESUMO

O uso de recursos florestais e madeireiros como cargas em matrizes poliméricas pode originar novos materiais com forte apelo ecológico e econômico. Dentre os resíduos do processamento mecânico e químico da madeira, há uma série de materiais de fácil acesso que podem ser manipulados a partir de certas técnicas de biorrefinaria, tais como a madeira, a casca de madeira, as pinhas (frutos do pinus), as acículas (folhas do pinus), a lignina residual (processo kraft) e o lodo de papel derivadas do processo químico de polpação celulósica. Tais matérias primas foram incorporadas em espumas rígidas e semi-rígidas de poliuretano (PU) processadas pelo método da expansão livre, utilizando-se uma mistura de óleo de mamona e glicerina loira como biopoliol, com vistas a obtenção de espumas quimicamente estáveis e ecologicamente corretas. A compatibilidade de algumas dessas cargas no sistema PU foi testada mediante reações induzidas na presença de isocianato e catalisador. As espumas PU foram caracterizadas por meio de técnicas de microscopia e espectroscopia, além de ensaios mecânicos, térmicos, higroscópicos, óticos, de resistência a chamas e de resistência à radiação UV. Por fim, foi avaliado o efeito de expansões sob confinamento nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas do PU puro e de uma espuma carregada PU/madeira. As espumas apresentaram estabilidade química e a inserção das cargas no PU puro possibilitou a obtenção de espumas com células homogêneas, melhor desempenho higroscópico, níveis similares de condutividade térmica e flamabilidade, além de maior brilho e diferentes padrões de cor. A farinha de madeira apresentou a maior afinidade com o sistema PU, seguida pela lignina kraft, resultando em espumas carregadas com células menores, mais arredondadas e com maior teor de células fechadas, além de espumas com maiores estabilidades térmica e dimensional. Todas as espumas apresentaram fotodegradações similares, marcadas por uma cor alaranjada, acompanhada por uma acentuada perda de brilho. As espumas carregadas naturalmente mais escuras foram mais resistentes à fotodegradação por serem capazes de causar um efeito contrário ao da descoloração natural do PU quando sujeito aos raios UV. O confinamento diminuiu o diâmetro médio de células da espuma PU/madeira e a anisotropia do PU puro, levando a formação de células mais homogêneas, marcadas por números de arestas rompidas e de células abertas aparentemente menores, que resultaram em maiores densidades aparentes e melhores propriedades mecânicas para espumas preparadas a 50% de confinamento e menor condutividade térmica para as espumas confinadas a 70%.

Palavras-chave: Espumas de poliuretano, resíduos florestais, compósito polímero-madeira, farinha de madeira, lignina kraft.

ABSTRACT

The use of forestry and wood-based resources as fillers in polymer matrices may originate new materials with strong environmental and economic appeals. Among the wastes from chemical and mechanical processing of wood, there are many materials readily available, which can be handled through biorrefinery techniques, like wood flour, wood bark, pine cones (fruits), pine needles (leaves), residual lignin (e.g. from kraft process) and paper sludge, the last two from the chemical processing of cellulosic pulp. In this thesis, such raw materials were incorporated into rigid and semi-rigid polyurethane (PU) foams prepared by the free-rising pouring method, using a mixture of castor oil and crude glycerin as a bio-based polyol in order to achieve chemically stable and eco-friendly foams. Compatibility of the fillers with the PU system was evaluated using induced reactions in the presence of isocyanate and catalyst. The PU foams were characterized by microscopy and spectroscopy techniques, as well as mechanical, thermal, hygroscopic, optical, flame resistance and UV radiation resistance tests. And the effect of rising under confinement on the morphological, mechanical and thermal properties of neat PU and wood/PU foam composites was also investigated. The foams presented chemical stability and the addition of fillers into PU yielded foams with more homogeneous cells, better hygroscopic performance, similar thermal conductivities and flammabilities, as well as higher specular glosses and different colorimetric patterns. The wood flour presented the highest affinity with the PU system, followed by kraft lignin, resulting in foam composites with smaller and more rounded cells, with higher closed-cells content, and increased thermal and dimensional stabilities. All foams presented similar photodegradation behavior characterized by an orange color and a significant loss in specular gloss. The foam composites, being naturally darker, were more resistant to photodegradation, since they had an opposite effect related to natural discoloration under UV radiation. The confinement decreased cell diameter for the wood filled PU foam and the anisotropy index for neat PU foam, yielding more homogeneous cells, with fewer broken edges and open-cells, with greater apparent densities and better mechanical properties for foams prepared at 50% confinement and lower thermal conductivity for foams confined at 70%.

Keywords: polyurethane foams, forestry wastes, polymer-wood composites, wood flour, kraft lignin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 3.1 – Reações de formação do PU e seus principais grupamentos químicos..... | 4 |
| Figura 3.2 – Micrografia ilustrativa dos típicos elementos morfológicos de espumas PU. | 5 |
| Figura 3.3 – Principais estruturas monoméricas dos MDI's. | 6 |
| Figura 3.4 – Aspecto físico do óleo (a) e do fruto (b) da mamona, e estrutura química do ácido ricinoleico (c)..... | 8 |
| Figura 3.5 – Ilustração do preparo de uma espuma PU sob confinamento mediante o uso de uma tampa flutuante. | 11 |
| Figura 3.6 – Fotografia de uma árvore de pinus (a) e alguns subprodutos espalhados entre as árvores (b) de uma floresta localizada em Piratini/RS. | 15 |
| Figura 3.7 – Típico gráfico carga compressiva <i>versus</i> deformação para espumas PU sob compressão. | 22 |
| Figura 4.1 – Resíduos de base florestal em sua forma pré-processada: madeira (a), casca (b), pinhas (c), acículas (d), lignina kraft (e) e lodo de papel (f). | 28 |
| Figura 4.2 – Esquema ilustrativo da preparação das espumas PU. | 30 |
| Figura 4.3 – Fotografias do molde metálico fechado (a) utilizado para os ensaios de expansão livre (b) e sob confinamento. | 35 |
| Figura 5.1 – Constituintes das cargas de base florestal obtidas por ensaios via-umida. | 37 |
| Figura 5.2 – Espectros no infravermelho das cargas de base florestal. | 38 |
| Figura 5.3 – Composição das cargas de base florestal determinados por análise TG. | 39 |
| Figura 5.4 – Distribuição dos diâmetros de partícula e seus valores médios para as cargas de base florestal. | 40 |
| Figura 5.5 – Fotografias de espumas preparadas com diferentes teores de casca e razões NCO/OH. | 41 |
| Figura 5.6 – Espectros no infravermelho dos PUs puros com diferentes razões NCO/OH. | 42 |
| Figura 5.7 – Micrografias de espumas carregadas incorporadas com madeira (a) e lodo de papel (b). | 43 |
| Figura 5.8 – Propriedades morfológicas das espumas PU de acordo com as razões NCO/OH (a-c), os tipos (d-f) e teores (g-i) de carga. | 44 |
| Figura 5.9 – Micrografias referentes ao PU puro (a) e à espuma incorporada com 10% de madeira (b), ambas com uma razão NCO/OH de 1,2. | 45 |
| Figura 5.10 – Densidade aparente e propriedades em compressão das espumas PU de acordo com as razões NCO/OH (a-c), os tipos (d-f) e teores (g-i) de carga. | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.11 – Níveis de absorção de água das espumas PU ao longo do tempo de imersão. ... | 49 |
| Figura 5.12 – Evolução do ângulo de contato com água das cargas de base florestal. | 50 |
| Figura 5.13 – Espectros no infravermelho das reações induzidas entre as cargas e o isocianato. | 51 |
| Figura 5.14 – Teor de células fechadas do PU puro e das espumas carregadas preparadas com uma razão NCO/OH de 1,2..... | 51 |
| Figura 5.15 – Termogramas, temperaturas referentes aos principais eventos térmicos e teor de resíduos das espumas rígidas..... | 53 |
| Figura 5.16 – Funções derivadas das curvas termogravimétricas das espumas rígidas. | 54 |
| Figura 5.17 – Curvas DSC referentes ao primeiro (a) e segundo (b) aquecimentos, e T_g 's das espumas rígidas. | 55 |
| Figura 5.18 – Evolução da expansibilidade das espumas rígidas..... | 57 |
| Figura 5.19 – Fotos ilustrativas do aspecto final do PU puro (a) e das espumas incorporadas com casca (b-c) e lodo de papel (d-e) após os ensaios de estabilidade dimensional..... | 58 |
| Figura 5.20 – Condutividade térmica das espumas rígidas. | 58 |
| Figura 5.21 – Índices limite de oxigênio (LOI) das espumas rígidas..... | 59 |
| Figura 5.22 – Propriedades óticas das cargas de base florestal e suas respectivas fotografias..... | 60 |
| Figura 5.23 – Parâmetros colorimétricos das espumas rígidas de acordo com as faces relativas à direção de expansão (a-c) e o tipo de carga (d-f)..... | 62 |
| Figura 5.24 – Brilho das espumas rígidas de acordo com das faces relativas à direção de expansão (b) e o tipo de carga (b)..... | 63 |
| Figura 5.25 – Evolução dos parâmetros colorimétricos (a-c) e brilho (d) em função do teor de carga..... | 63 |
| Figura 5.26 – Gráficos de cromaticidade das espumas carregadas rígidas em relação ao PU puro. | 64 |
| Figura 5.27 – Micrografias do PU puro degradado durante 20 (a) e 40 (b) dias de exposição à radiação UV..... | 65 |
| Figura 5.28 – Evolução das propriedades óticas das espumas rígidas incorporadas com madeira fotodegradadas..... | 66 |
| Figura 5.29 – Fotografias das espumas rígidas incorporadas com madeira comparativamente ao PU puro após 20 e 40 dias de exposição. | 66 |
| Figura 5.30 – Evolução das propriedades óticas das espumas rígidas incorporadas com casca fotodegradadas..... | 67 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.31 – Fotografias das espumas rígidas incorporadas com casca comparativamente ao PU puro após 20 e 40 dias de exposição. | 67 |
| Figura 5.32 – Evolução das propriedades óticas das espumas rígidas incorporadas com lignina kraft fotodegradadas. | 68 |
| Figura 5.33 – Fotografias das espumas rígidas incorporadas com lignina kraft comparativamente ao PU puro comparativamente ao PU puro após 20 e 40 dias de exposição. | 68 |
| Figura 5.34 – Evolução das propriedades óticas das espumas rígidas incorporadas com lodo de papel fotodegradadas. | 69 |
| Figura 5.35 – Fotografias das espumas rígidas incorporadas com lodo de papel comparativamente ao PU puro comparativamente ao PU puro após 20 e 40 dias de exposição. | 69 |
| Figura 5.36 – Gráficos de cromaticidade das espumas carregadas rígidas comparativamente ao PU puro. | 71 |
| Figura 5.37 – Micrografias das faces transversais do PU puro rígido antes (a) e após (b) a degradação por radiação UV. | 72 |
| Figura 5.38 – Diâmetro de célula (a) e índice anisotrópico (b) das espumas rígidas expandidas livremente e sob confinamento. | 72 |
| Figura 5.39 – Micrografias e fotografias das faces paralelas a expansão das espumas PU puras e incorporadas com madeira expandidas sob confinamento. | 74 |
| Figura 5.40 – Densidade aparente (ρ ; a) e propriedades compressivas (E_c e σ_c ; b-c) das espumas rígidas expandidas livremente e sob confinamento. | 75 |
| Figura 5.41 – Condutividade térmica das espumas rígidas expandidas livremente e sob confinamento. | 76 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1 – Estágios da expansão de espumas PU e seus respectivos fenômenos associados. | 17 |
|---|----|

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS..... | 3 |
| 2.1 Objetivo geral | 3 |
| 2.2 Objetivos específicos | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA..... | 4 |
| 3.1 PU expandido..... | 4 |
| 3.1.1 Diisocianatos | 5 |
| 3.1.2 Polióis..... | 7 |
| 3.1.3 Aditivos químicos..... | 9 |
| 3.2 Processamento de espumas PU..... | 10 |
| 3.3. Cargas em espumas PU..... | 12 |
| 3.4. Efeito das cargas nas propriedades das espumas | 16 |
| 3.4.1 Propriedades da reação de mistura | 16 |
| 3.4.2 Estrutura celular..... | 18 |
| 3.4.3 Propriedades térmicas..... | 20 |
| 3.4.4 Propriedades mecânicas..... | 21 |
| 3.4.5 Propriedades óticas e resistência à fotodegradação | 23 |
| 3.4.6 Flamabilidade | 26 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 27 |
| 4.1 Seleção e caracterização dos materiais de base florestal | 27 |
| 4.2 Materiais e preparo das espumas PU | 29 |
| 4.3 Caracterização dos sistemas rígidos e semi-rígidos | 30 |
| 4.4 Compatibilidade das cargas com o sistema PU | 32 |
| 4.5 Propriedades térmicas e ao fogo das espumas rígidas | 32 |
| 4.6 Parâmetros estéticos e resistência à fotodegradação..... | 34 |
| 4.7 Expansão sob confinamento | 35 |

| | |
|---|----|
| 4.8 Tratamento estatístico | 36 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 37 |
| 5.1 Propriedades das cargas | 37 |
| 5.2 Propriedades das espumas rígidas e semi-rígidas | 41 |
| 5.3 Compatibilidade das cargas com o sistema PU | 48 |
| 5.4 Propriedades térmicas e ao fogo das espumas rígidas | 52 |
| 5.5 Parâmetros óticos das cargas e das espumas rígidas..... | 60 |
| 5.6. Resistência à fotodegradação das espumas rígidas..... | 65 |
| 5.7 Efeito da expansão sob confinamento nas espumas rígidas | 72 |
| 6. CONCLUSÕES | 77 |
| 6.1 Sugestões para trabalhos futuros e considerações finais | 77 |
| 7. REFERÊNCIAS | 79 |

1. INTRODUÇÃO

A grande maioria das florestas plantadas em países de clima tropical, como o Brasil, é composta por espécies de rápido crescimento, populares principalmente em razão de seu curto ciclo de corte. Dentro dessa categoria florestal, o pinus é atualmente uma das principais madeiras de crescimento acelerado com cerca de 2 milhões de hectares plantados no Brasil. Em seu processamento no interior da floresta, essas árvores são derrubadas e descascadas com vistas ao acesso de sua madeira, responsável por cerca de 60% de sua biomassa (LIMA et al., 2016). Consequentemente, casca, pinhas, pequenos galhos e acículas são descartadas sobre o solo, em uma técnica de manejo florestal.

Contudo, considerando um melhor aproveitamento de resíduos, as técnicas de biorrefinaria conferem um caráter efetivamente econômico e ecológico ao uso de recursos desprestigiados nos setores florestal e madeireiro, transformando-os em sub-produtos destinados a fins nobres, como a constituição de materiais de engenharia. O uso dessas matérias primas de base florestal em espumas de poliuretano (PU) é uma dessas possibilidades, uma vez que esse polímero expandido apresenta características favoráveis quando empregado como matriz em compósitos poliméricos, tais como baixa viscosidade, excelente adesão a várias superfícies, custo relativamente baixo e rápidos tempos de reação (HUSIC et al., 2005).

Atualmente, o PU expandido representa aproximadamente um terço de todo o mercado das peças derivadas desse polímero (GARRISON e KESSLER, 2016) e tem como principais vantagens: a ampla faixa de densidades em que pode ser sintetizado, a fácil adesão a revestimentos e a alta versatilidade relacionada à produção de perfis em formatos complexos (SACHSE et al., 2014). Destacam-se ainda seu baixo custo e suas boas propriedades térmicas e acústicas. De acordo com o grau de formação de ligações cruzadas, as espumas PU são classificadas em flexíveis, semi-rígidas e rígidas, cada uma das quais mais adequada para certas aplicações. Em se tratando de espumas rígidas, foco da presente tese, conforme Lee (2006), as principais aplicações estão relacionadas aos setores de construção (e.g. isolamento, pisos e tapumes) e utensílios (e.g. portas e molduras de equipamentos de refrigeração).

O PU também destaca-se como uma das mais populares, possuindo, inclusive, uma condutividade térmica mais baixa que outros materiais celulares muito difundidos, tais como o poliestireno expandido (EPS) ou extrudado (XPS), o concreto poroso, a madeira de cortiça e a lã mineral. Contudo, novas espumas têm sido investigadas, buscando por melhores propriedades, por métodos e materiais de menor custo e, de modo especial nos dias de hoje, para difundir o uso de materiais com menor potencial depreciativo do meio ambiente. Esse

último viés é apontado pela maioria dos estudos referentes à incorporação de cargas, embora tal estratégia possa também ocasionar um aumento no desempenho técnico da matriz polimérica, além de uma diminuição de seu custo.

Dentre as cargas que podem ser usadas, aquelas provenientes de recursos naturais destacam-se devido ao seu elevado conteúdo de hidroxilas, que reagem facilmente com os grupos isocianato - NCO. Portanto, o uso de cargas naturalmente hidroxiladas pode aumentar as propriedades de bioespumas sem prejuízo ao seu apelo sustentável. Fragmentos de madeira e seus derivados são as principais cargas naturais devido à sua elevada disponibilidade. Os produtos florestais já usados nesse nicho incluem: farinha de madeira (ARANGUREN et al., 2007; MOSIEWICKI et al., 2009; YUAN e SHI, 2009), fibras celulósicas individualizadas (GU et al., 2013; CHANG et al., 2015), polpas celulósicas (SILVA et al., 2010; GU et al., 2011; KHAZABI et al., 2011; GU e SAIN, 2013), celulose comercial (PROCIAK et al., 2015), nanofibras (ZHU et al., 2012), nanocristais (ZHOU et al., 2016) e partículas de lignina (LUO et al., 2013b).

Entretanto, a maioria desses produtos é produzida através de procedimentos de custo relativamente elevado (e.g. micro e nano partículas de celulose e lignina), enquanto existem subprodutos diretos do processamento da madeira ainda não explorados adequadamente, como por exemplo, acículas e pinhas de pinus, que normalmente são descartadas sobre o solo durante o desbaste dessas árvores para acesso de sua madeira. Além disso, os resíduos gerados por unidades de processamento de toras (e.g. serragem, maravalhas e cascas) e aqueles provenientes da produção de celulose e papel (e.g. fibras rompidas, lodos, lodos e licores) são proeminentes neste setor, levando a um passivo ecológico bastante significativo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente estudo visa incorporar diferentes cargas provenientes de resíduos de base florestal em espumas PU, visando a substituição parcial do polímero, bem como a obtenção de espumas rígidas quimicamente estáveis e com propriedades equivalentes às do polímero expandido puro.

2.2 Objetivos específicos

- Buscar uma formulação que dê origem a espumas PU quimicamente estáveis dentro de uma motivação ecológica;
- Testar a incorporação de recursos florestais comercialmente desprestigiados como cargas em bioespumas PU;
- Analisar a compatibilidade entre as cargas de base florestal e o sistema poliisocianato;
- Investigar as características térmica, mecânica, óptica e higroscópica das bioespumas carregadas;
- Conhecer as alterações superficiais relacionadas à fotodegradação das bioespumas exposto à radiação ultravioleta;
- Determinar o efeito da expansão sob confinamento na estrutura celular, densidade aparente, e propriedades mecânicas e condutividade térmica das bioespumas.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 PU expandido

O PU é um polímero sintético descoberto em 1937 pelo químico alemão Otto Bayer. Sua síntese ocorre pela reação entre um (poli)isocianato (—N=C=O) e um (poli)álcool (—OH), que origina ligações uretânicas (Figura 3.1(a)) com uma quantidade de calor envolvida de cerca de $100\text{--}110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esses grupos NCO também reagem com a água presente na reação (agente expensor), originando grupamentos amina e dióxido de carbono (Figura 3.1(b)) através de reações exotérmicas que liberam uma quantidade de calor de aproximadamente $196 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em seguida, a amina sintetizada pode reagir novamente com o isocianato, gerando grupos ureia (Figura 3.1(c)) e, simultaneamente, o dióxido de carbono é encapsulado, doravante agindo como gás de expansão, o que causa o efeito da formação de células (ZHANG; KESSLER, 2015; MAHMOOD et al., 2016).

| | | | | | | | |
|-----|----------------------------------|---|---|---------------|---|---|-------------------------------------|
| (a) | $\text{R}'\text{—OH}$ Álcool | + | $\text{R}''\text{—N=C=O}$ Isocianato | \rightarrow | $\text{R}''\text{—N—C(=O)—O—R}'$ Uretano | | |
| (b) | H_2O Água | + | $\text{R}''\text{—N=C=O}$ Isocianato | \rightarrow | $\text{R}'\text{—NH}_2$ Amina | + | CO_2 Dióxido de carbono |
| (c) | $\text{R}'\text{—NH}_2$ Amina | + | $\text{R}''\text{—N=C=O}$ Isocianato | \rightarrow | $\text{R}''\text{—NH—C(=O)—NH—R}'$ Ureia | | |

Figura 3.1 – Reações de formação do PU e seus principais grupamentos químicos.

Embora existam diversas teorias sobre o desenvolvimento de espumas PU, sua reação de formação pode ser dividida em três etapas: na primeira, esferas (ou bolhas) de gás são formadas no polímero líquido; em seguida, ao tocarem-se, tais bolhas deformam umas às outras, formando gradualmente um conjunto mais denso. Após, finas paredes (arestas) são formadas na região de contato entre as bolhas, encapsulando cada bolha e originando uma estrutura celular, apresentada na Figura 3.2. Na última etapa, arestas e faces colapsam-se, levando a formação de células abertas cujo tamanho é governado pelo grau de polimerização (HATAKEYAMA e HATAKEYAMA, 2010; ZHANG e KESSLER, 2015). Em tese, o polímero (material em estado sólido) responde por somente cerca de 3% do volume total da espuma.

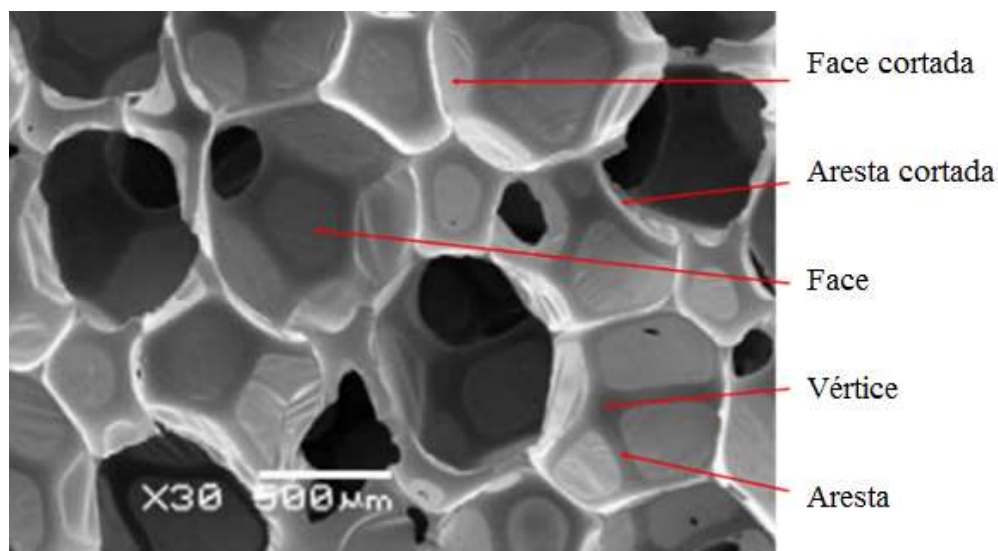


Figura 3.2 – Micrografia ilustrativa dos típicos elementos morfológicos de espumas PU.

Fonte: Adaptado de Mello et al. (2009).

Além do elevado número de grupos uretânicos, podem estar presentes outros grupos químicos em sua estrutura, tais como: ureias, ésteres, éteres e anéis aromáticos (CHATTOPADHYAY e WEBSTER, 2009). A estrutura química dos PUs rígidos pode ainda ser descrita a partir de cadeias oriundas do polioliol, que são segmentadas por estruturas aromáticas polares e rígidas, podendo formar ligações de hidrogênio entre si (GARCÍA-PACIOS et al., 2013).

3.1.1 Diisocianatos

Os diisocianatos são produtos usados para a síntese de espumas PU em suas estruturas aromática ou alifática. Os diisocianatos aromáticos apresentam vantagens, uma vez que são mais estáveis termicamente e apresentam melhor comportamento ao fogo. Dentro os diisocianatos aromáticos, os principais são o diisocianato de tolueno (TDI) e o diisocianato de difenilmetano (MDI). Ambos são produzidos pela nitração do tolueno ou do benzeno (para o TDI ou o MDI, respectivamente), seguida pela hidrogenação de seus compostos nitroaromáticos, que por sua vez, gera aminas aromáticas. A grosso modo, os diisocianatos do tipo MDI originam espumas com melhores propriedades mecânicas e menores níveis de inflamabilidade comparados aos do tipo TDI. Na produção de MDI, três formas isomericamente diferentes do MDI podem ser obtidas, o 4,4'-difenilmetano diisocianato e o 2,4'-difenilmetano diisocianato e o 2,2'-difenilmetano diisocianato (Figura 3.3).

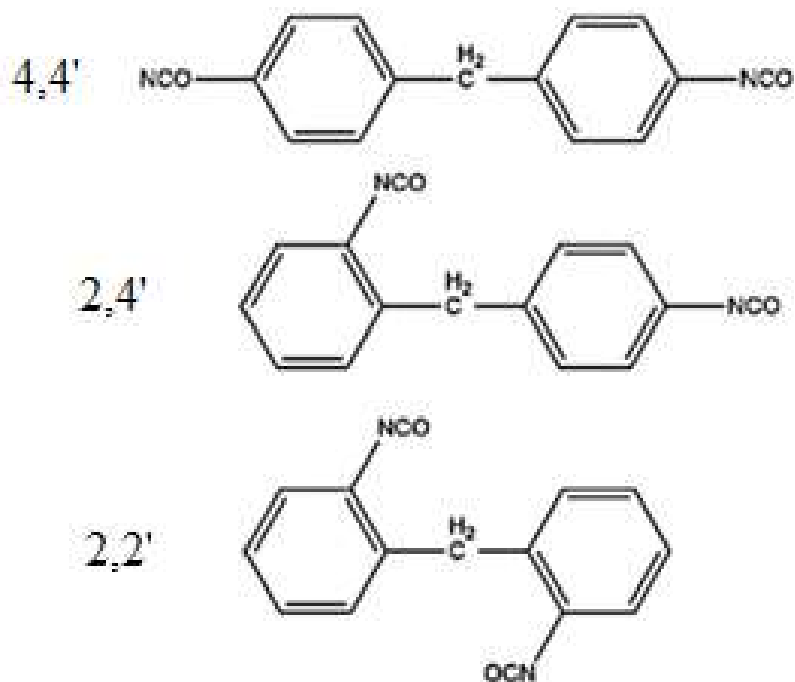


Figura 3.3 – Principais estruturas monoméricas dos MDI's.

Em se tratando de diisocianatos comerciais, os valores médios de funcionalidade (f) e índice NCO são de aproximadamente 2,7 e 31, respectivamente (Hatakeyama; Hatakeyama, 2010). Além das opções supramencionadas, diisocianatos como o MDI hidrogenado (H₁₂MDI), o diisocianato de isoforona (IPDI), o xileno de diisocianato (XDI) e o 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) são também usados para a produção de espumas (CHATTOPADHYAY e WEBSTER, 2009).

Todos esses diisocianatos podem ser usados como monômeros ou na forma de blends poliméricas, uma vez que essa segunda configuração atenua seu conhecido caráter altamente tóxico e, por esse motivo, é a mais utilizada na prática. Tipicamente, diisocianatos comerciais compõem também formas oligoméricas com dióis de baixa massa molar, gerando pré-polímeros. Esse tipo de diisocianato apresenta variado índice NCO, que pode levar a uma baixa afinidade com o polioliol (HATAKEYAMA e HATAKEYAMA, 2010). Atualmente, alguns esforços científicos têm sido direcionados a produção de isocianatos derivados de plantas (GŁOWIŃSKA e DATTA, 2014). Contudo, as pesquisas nesse campo são incipientes e, embora se trate de uma motivação interessante, os resultados reportados até momento não parecem promissores.

3.1.2 Polióis

As propriedades de espumas PU são principalmente dependentes da massa molar e da funcionalidade do polioli, uma vez que responde por mais de 60% de seu peso. Espumas PU são preparadas com polióis com baixa massa molar (400-1000 g.mol⁻¹) e alta funcionalidade ($f = 3-8$) (Hatakeyama; Hatakeyama, 2010), os quais são representados por seu elevado índice de hidroxilas (entre 200 e 800 mg de KOH.g⁻¹). Polióis oriundos de poliéteres foram os principais usados no preparo de espumas PU (poliisocianuratos - PIR) até a década de 60, quando emergiram os polióis poliésteres para gradualmente substituir seus antecessores e, na atualidade, mais de 90% dos polióis comercializados são poliéteres hidroxilados produzidos mediante a homopolimerização do óxido de propileno ou do óxido de etileno.

Além de seu efeito em propriedades pontuais de espumas PU, o desenvolvimento dos polióis poliésteres têm ocorrido para atender a preocupações de cunho ambiental relacionadas à necessidade de encontrar substitutos para materiais e químicos derivados do petróleo. Ao lado dessas preocupações de ordem ecológica, especialmente relacionadas ao ciclo do carbono, é possível mencionar que tanto as pesquisas, quanto as políticas de proteção ambiental de certos países visam o emprego progressivo de fontes renováveis devido à problemas econômicos relacionados a instabilidade dos preços do petróleo. De fato, os bio-óleos usados como matéria prima para a produção de polióis apresentam baixo custo, alta disponibilidade e natureza sustentável, uma vez que sua emissão de dióxido de carbono é essencialmente zero. Entretanto, em alguns casos, existem controvérsias filosóficas relacionadas ao uso de culturas alimentares para a produção de materiais poliméricos. Outro quesito potencialmente negativo é que certos subprodutos do biodiesel podem ser fortes rivais do ponto de vista econômico.

Certas sementes ricas em triglicerídeos são a principal fonte da produção de biopolióis. Dentre tais matrizes vegetais, destaca-se o óleo derivado da mamona (*Ricinus communis* L.), uma vez que é naturalmente hidroxilado com aproximadamente 160 mg de KOH.g⁻¹, diferentemente da maioria dos óleos similares (ARANGUREN et al., 2007; VERONESE et al., 2011). A mamona (Figura 3.4(b)) é uma das principais culturas em vários países da Ásia, especialmente na Índia (BABB, 2011). Seu óleo (Figura 3.4(a)) é um líquido translúcido pigmentado em amarelo claro e tem uma massa molar de aproximadamente 932 g.mol⁻¹ (MOSIEWICKI et al., 2009). O triglicerídeo produzido do óleo de mamona é principalmente (mais de 90%) composto pelo ácido ricinoleico (Figura 3.4(c)), o qual possui uma cadeia carbônica com 18 carbonos (C18), dotada também de uma hidroxila no carbono 12 (BABB, 2011; MCKEON, 2016).

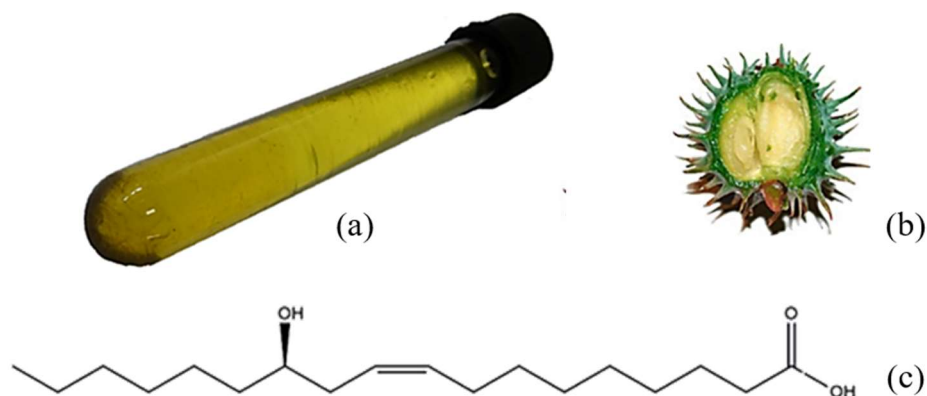


Figura 3.4 – Aspecto físico do óleo (a) e do fruto (b) da mamona, e estrutura química do ácido ricinoleico (c).

Dentre suas potenciais aplicações estão polióis destinados à produção de PUs flexíveis, como espumas e elastômeros. Já para que seja usado na produção de espumas rígidas de PU, o óleo de mamona precisa de uma pré-funcionalização, uma vez que seu conteúdo de hidroxilas não é suficientemente elevado para esse propósito. Nesse sentido, Mosiewicki et al. (2009) reportou a síntese e caracterização de espumas PU a partir do óleo de mamona tratado por alcoólise com a trietanolamina.

Outras fontes vegetais devem ser funcionalizadas antes de seu uso para produção de espumas, tais como óleos de soja (COSTA et al., 2012), de palma (SEPTEVANI et al., 2015), de colza (PROCIAK et al., 2015) e de tungue (SILVA et al., 2013). Dentre essas reações químicas, que podem ocorrer isoladas ou sucessivamente, estão: epoxidacão, abertura dos anéis epóxidos, hidrogenação de epóxidos, ozonólise-hidrogenação, hidroformilação, hidrogenação de alqueno, transesterificação, Diels-Alder ciclização, etoxilação-propoxilação, metátese, carbonatação, entre outros (DESROCHES et al., 2012). Na literatura atual, a epoxidacão com posterior abertura dos anéis epóxidos é o principal método descrito sobre a incorporação de hidroxilas em polióis poliésteres (VERONESE et al., 2011; COSTA et al., 2012).

Derivados da agricultura são outra importante fonte de biopolióis, os quais são normalmente utilizadas como substitutos parciais (até 60% em peso) para polióis de origem fóssil. Para tal, esses recursos devem ser tratados por liquefação a fim de apresentar um conteúdo adequado de hidroxilas. Milho, bambu, cana de açúcar, casca de madeira, farinhas de madeira e amido podem ser citados como exemplos desses matrizes vegetais (SILVA et al., 2017). Além disso, outros recursos orgânicos obtidos artificialmente podem ser usados, tais como: lignina organosolv, lignina kraft, lignina sulfito, lisina e ácido cítrico (MAHMOOD et al., 2016).

3.1.3 Aditivos químicos

Líquidos de baixo ponto de fusão, dotados também de baixos níveis de toxicidade e inflamabilidade, e.g. clorofluorcarbonos e hidro clorofluorcarbonos, podem ser usados como agentes expansores a fim de induzir a formação de gases com boas propriedades térmicas que acabam por permanecer encapsulados no PU (PARK et al., 2016).

Em bioespumas, a água é o principal agente de expansão usado a fim de reter seu caráter sustentável. A forte reação exotérmica entre a água e grupos NCO gera grupos amina e, secundariamente, ligações de ureia, que podem levar a um acréscimo na viscosidade do polímero líquido. Outros efeitos mencionados são o decréscimo na friabilidade das espumas e perda de adesão a outros substratos (KURAŃSKA e PROCIĄK, 2016). Por outro lado, o dióxido de carbono (agente de expansão derivado da água) possui potencial para uma geração nula de ozônio, não é inflamável e, por isso, o uso de água como agente de expansão é certamente vantajoso (KURAŃSKA e PROCIĄK, 2016).

A expansão da espuma pode ainda ocorrer na presença de extensores de cadeia, como glicóis (e.g. poliglicóis, glicerol e butanodiol) ou uma diamina, os quais aumentam a cadeia química do polioli e o grau de polimerização do polímero (PRISACARIU, 2011), pois promove um elevado número de ramificações passíveis de formar ligações com grupos NCO pertencentes ao isocianato.

Além disso, compostos contendo sais de potássio oriundos de ácidos carboxílicos, aminas terciárias e sais quaternários de amônio, entre outros, podem ser usados como catalisadores para a ativação tanto das hidroxilas, como dos grupos NCO presentes na reação, levando ao aumento do grau de polimerização e, conseqüentemente, aumento no desempenho global das espumas (KURAŃSKA e PROCIĄK 2016). Esses diferentes graus de polimerização são induzidos de um modo que quanto maior a quantidade de catalisador, menor o tamanho de célula e maior a quantidade de células abertas, embora o tipo de catalisador normalmente não tenha um efeito importante (CHANG et al., 2015).

Surfactantes, como o óleo de silicone ou organosiloxanos (copolímeros enxertados do PDMS-poliéter) são também usados para regular a viscosidade do polímero líquido, especialmente a fim de prevenir a formação desuniforme dos poros celulares.

A funcionalidade dos polióis pode também ser modificada por meio da adição de trióis, principalmente baseados na glicerina, os quais incrementam sua cadeia com um maior conteúdo de ramificações de hidroxilas. De fato, polióis blendas com a glicerina são possíveis quando existe compatibilidade entre cada componente da mistura, a depender de suas massas molares,

densidades e estruturas moleculares (ZHANG e KESSLER, 2015). De outro modo, uma separação de fases pode ocorrer durante o armazenamento ou longo tempo de transporte, que pode levar a espumas com estrutura celular irregular e desempenho inferior.

Nesse sentido, com base no atual cenário da produção de biodiesel, a glicerina loira aparenta ser um interessante aditivo químico, uma vez que se trata de um coproduto da produção do biodiesel, gerado ao longo da reação de transesterificação entre álcoois e ácidos graxos, representando 10% em peso do biodiesel produzido (CHEN et al., 2018). Atualmente, gás hidrogênio, monoglicerídeos e 1,3 propanodiol estão entre os principais produtos oriundos da conversão catalítica (via química ou biológica) da glicerina loira (PINTO e MOTA, 2014). A glicerina loira tem sido quimicamente modificada para ser usada na produção de polióis para espumas PU, tal como realizado por Luo et al. (2013a), os quais adicionaram ácido sulfúrico em um vaso sob aquecimento para produzir reações, incluindo esterificação, transesterificação e desidratação em vários compostos do glicerol.

3.2 Processamento de espumas PU

Normalmente, o processamento de espumas PU começa pela mistura do poliól com todos os demais aditivos e/ou cargas, que é seguida da adição do isocianato. Em sequência, a mistura reacional resultante é vertida na cavidade de um molde aberto, que pode ser uma caixa de madeira revestida com um agente desmoldante, por exemplo, folha de papel pardo, filme de polietileno ou camada de cera. Para o caso de espumas rígidas em expansão livre, espera-se uma pressão interna nas paredes laterais do molde de cerca de 0,2 MPa (KURÁŇSKA e PROCIÁK, 2016).

No caso de espumas preparadas no interior de capelas de exaustão, o que é comum em laboratórios, a pressão atmosférica na superfície do polímero é alterada pelo fluxo de ar movimentado pelo exaustor. Portanto, a intensidade de rotação do motor da capela deve ser padronizada.

O procedimento descrito para a preparação de espumas expandidas livremente é bastante simples, além de ser adequado até mesmo nos casos em que os reagentes adicionados originam polímeros líquidos muito viscosos, o que, por exemplo, acontece devido à inserção de cargas sólidas ou reagentes pastosos. Entretanto, é possível considerar que esse método requer elevado esforço laboral e pode resultar em uma excessiva quantidade de resíduos (e.g. sobras de corte, vaso de mistura e até o próprio molde).

Uma forma típica de minimizar o volume de espuma referente a essas aparas de corte é evitar a formação da coroa. Para tal, uma tampa flutuante pode ser posicionada no topo do polímero em expansão (Figura 3.5(b)). Além disso, a mobilidade dessa tampa pode ainda ser restringida a uma altura selecionada para promover uma expansão sob confinamento, tal como mostrado na Figura 3.5(c).

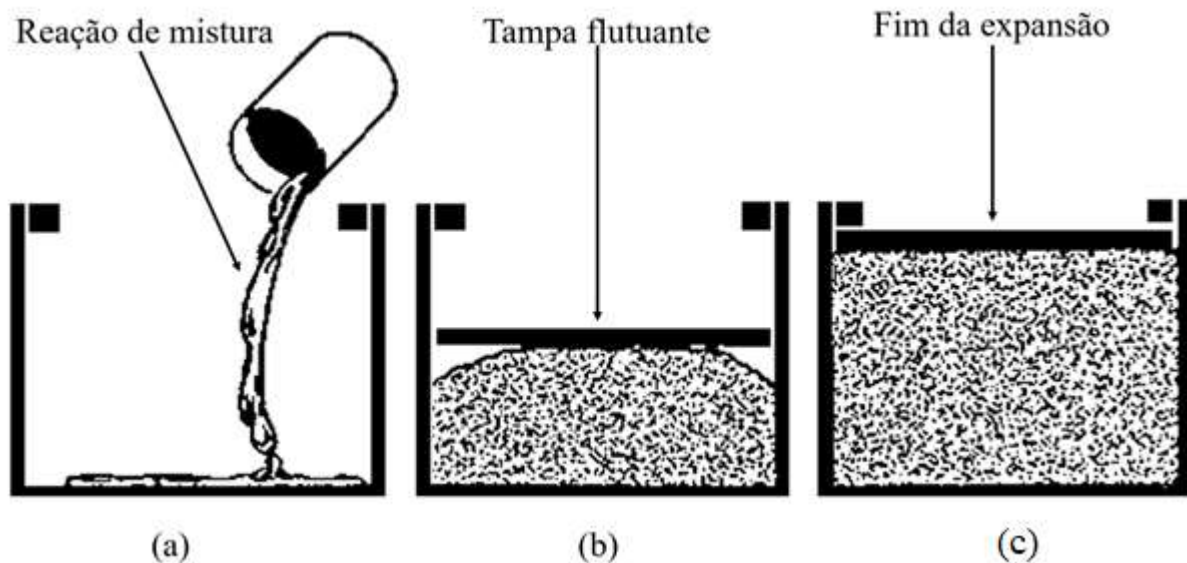


Figura 3.5 – Ilustração do preparo de uma espuma PU sob confinamento mediante o uso de uma tampa flutuante.

A expansão sob confinamento, ou seja, o desenvolvimento de espumas em moldes fechados é o método mais utilizado em escala industrial. Esses moldes podem ser posicionados horizontal ou verticalmente, a fim de que a anisotropia intrínseca a estrutura celular seja aproveitada de maneira conveniente. Nada obstante, espumas produzidas em moldes verticais podem se tornar quebradiças, pois a extensa área onde a reação de expansão espalha-se faz com que uma maior quantidade de calor produzido na reação seja dispersada, o que diminui o grau de polimerização. Esse mecanismo pode ser compensado se externamente ao molde houver um dispositivo de aquecimento, ou modificando a formulação da espuma, adicionando mais catalisador, embora essa última estratégia seja limitada a polímeros com tempos de creme (tempo de gel) relativamente altos.

Espumas rígidas podem ser produzidas sob confinamento em moldes fechados, mas sua expansão ocasiona um aumento da pressão interna do molde (além de 2 MPa para um grau de empacotamento de 2,5). Isso pode ser obtido usando-se uma maior quantidade de polímero líquido do que o necessário para preencher totalmente a cavidade do molde e o grau de

empacotamento induzido fica normalmente informado em termos do percentual de variação de densidade, e por isso, a densidade de expansão livre deve ser conhecida antes da determinação do grau de empacotamento.

Existem outros importantes parâmetros a serem controlados para otimizar o preparo de uma espuma PU, tais como grau de agitação e imposição de calor externo. Esse último pode conferir maior homogeneidade ao polímero líquido, o que pode ser útil para aumentar a reatividade da espuma, aumentando, dessa maneira, suas propriedades finais. Por outro lado, o aquecimento da reação de mistura durante sua polimerização pode aumentar sua densidade final devido ao maior número de ligações de ureia, i.e. domínios rígidos na estrutura química do PU.

3.3. Cargas em espumas PU

Incorporar cargas na estrutura celular de espumas PU é uma forma de melhorar suas propriedades, o que também pode diminuir seu custo por meio da substituição parcial do polímero (HUSIC et al., 2005). As cargas incorporadas tanto em espumas flexíveis, incluem materiais sintéticos e também biológicos, como: fibras vegetais, resíduos florestais e agroindustriais, os quais serão discutidos a seguir.

(a) Cargas sintéticas: as Cargas sintéticas usadas em espumas PU incluem: partículas de carbonato de cálcio (SAINT-MICHEL et al., 2006) micro e nanopartículas de sílica (JAVNI et al., 2002), fibras de vidro curtas (PARK et al., 2016) e longas (ŞERBAN et al., 2016), mantas (HUSIC et al., 2005), tecidos e nanofibras de vidro (ÖZGÜR et al., 2008), fibras de aramida (AGRAWAL et al., 2017), polímeros pós consumidos (MELLO et al., 2009), micro e nanopartículas de óxidos insolúveis (ESMAILZADEH et al., 2016), nanotubos e nanofibras de carbono, partículas de grafite (CIECIERSKA et al., 2016), nanoargila montmorilonita e reforços híbridos (MADALENO et al., 2013).

(b) Cargas biológicas: Fibras e partículas de origem natural são biodegradáveis e renováveis, apresentam baixo custo e elevadas propriedades mecânicas específicas. Cargas biológicas apresentam ainda baixo impacto ambiental e baixo efeito contrário à saúde de pessoas envolvidas em seu processamento (ainda que a inalação em grande quantidade de pós eventualmente possa levar a inconvenientes de natureza patológica), diferentemente de algumas fibras sintéticas, como as de vidro. Além disso, essas fibras apresentam bom isolamento térmico

e acústico devido ao seu formato tubular e sua natureza lignocelulósica, as quais são interessantes para espumas usadas como isolamento.

A natureza hidrofílica de fibras naturais causada pelo elevado conteúdo de grupos polares em sua estrutura química, tais como as hidroxilas, é frequentemente citada como uma desvantagem quanto ao seu emprego como reforço em compósitos poliméricos convencionais. Entretanto, essa reatividade se torna uma vantagem no caso de espumas PU, uma vez que as hidroxilas livres se tornam sítios reativos com grande afinidade química com o isocianato.

As cargas naturais até o momento usadas em espumas PU incluem: diversos derivados da madeira, tais como farinha (ARANGUREN et al., 2007; MOSIEWICKI et al., 2009), fibras (GU et al., 2013; CHANG et al., 2015; KURAŃSKA et al., 2015), polpa celulósica (GU e SAIN 2013), papel (BANIK e SAIN 2008), microcelulose comercial (ZHU et al., 2012; PROCIAK et al., 2015), nanocristais de celulose (ZHOU et al., 2016; SEPTEVANI et al., 2017), lodo de papel (KAIRYTE et al., 2016) e partículas de lignina (LUO et al., 2013; SANTOS et al., 2017), bem como materiais de outras fontes, como fibras de kenaf (ARANGUREN et al., 2007; NAR et al., 2015), micro e nanopartículas de sílica (JAVNI et al., 2002), cascas de ovos (ZIELENIEWSKA et al., 2016), cascas de arroz e suas cinzas (CHAN et al., 2017), cascas de coco (COSTA et al., 2012) e cascas de nozes (PROCIAK et al., 2015). Adicionalmente, certas cargas são obtidas por meio de processos que podem ser caros e tediosos, embora existam outros recursos facilmente acessíveis, conforme será futuramente discutido.

(c) Cargas florestais: Em geral, a madeira sólida (em forma de tábua ou sarrafo) apresenta diversas características úteis, embora dentre suas principais desvantagens possam ser citadas sua alta inflamabilidade e susceptibilidades à biodegradação e à fotodegradação. Fungos e insetos xilófagos são os principais agentes promotores da biodegradação, já a radiação solar é o principal agente abiótico. No cenário atual do setor florestal, madeiras de espécies qualificadas representam um elevado custo de investimento devido ao seu longo ciclo de corte e a atividades extrativistas, que historicamente vêm diminuindo sua disponibilidade.

À luz desse cenário, a adição de recursos florestais comercialmente desprestigiados a materiais poliméricos é uma estratégia para agregar valor a tais recursos e também preservar as florestas qualificadas remanescentes. Diferentemente dos tradicionais compósitos polímero-madeira, as espumas poliméricas reforçadas com madeira são uma nova classe de materiais compósitos baseados na madeira. A incorporação da madeira ao PU expandido emergiu da necessidade de melhorar algumas de suas propriedades térmicas e mecânicas por meio de cargas quimicamente compatíveis. A partir disso, a madeira e seus derivados destacaram-se devido à

sua enorme disponibilidade e ao alto conteúdo de hidroxilas em sua composição (KIM e PAL, 2010).

De fato, a madeira é amplamente aplicada em forma de farinha, que é a forma moída da serragem e aparas de madeira oriundas do processamento de toras realizado para a obtenção de produtos sólidos, tais como tábuas e sarrafos. Em geral, a maioria dessa madeira é usada para produção de *commodities* estabelecidas comercialmente, tais como polpa celulósica, papel, painéis, madeira sólida e, inclusive, energia para certos mercados. Os resíduos de base florestal são responsáveis por ocupar grandes espaços em aterros sanitários no ambiente urbano, o que leva a preocupações relacionadas à poluição do ar e à contaminação de lençóis freáticos.

No Brasil cerca de 2 milhões de hectares estão plantados com florestas de pinus, as quais são processadas para acessar sua madeira, o que resulta no fato de que a casca, as pinhas (seus frutos), alguns pequenos galhos e as acículas (suas folhas) são descartados entre as árvores remanescentes do plantio (Figura 3.6). Lima et al. (2016) reportaram que a casca, os galhos e as acículas representam significativas frações das árvores de 21, 16 e 6% em relação ao peso total de biomassa, respectivamente. O descarte desses resíduos sobre o solo é considerado uma técnica de manejo silvicultural com vistas à reposição nutricional do solo e ao controle de sua umidade. Além disso, alguns resíduos das toras podem ser usados para produzir nanocristais de celulose (ZHOU et al., 2016; SEPTEVANI et al., 2017) para aplicações em compósitos, embora nanofibras de celulose provavelmente sejam mais úteis como reforços em polímeros (CIECIERSKA et al., 2016).

Cada tipo de biomassa oriunda da madeira deve ser considerado para uma particular aplicação, levando em conta sua viabilidade econômica, principalmente baseada nos custos relacionados aos equipamentos, taxas, lucros, questões laborais e de matéria prima. Em relação às *commodities* florestais; quantidade, sazonalidade e local da biomassa são também características importantes. Para biomassas espalhadas em grandes áreas, o que ocorre em diversos países, o transporte pode se tornar um problema devido à baixa densidade desses recursos, o que demanda a movimentação de grandes volumes. Além disso, o alto teor de umidade de recursos lignocelulósicos, normalmente maior que 60%, requer uma quantidade muito grande de energia dispendida para sua secagem.



Figura 3.6 – Fotografia de uma árvore de pinus (a) e alguns subprodutos espalhados entre as árvores (b) de uma floresta localizada em Piratini/RS.

A retirada da casca, folhas e galhos pode ainda levar à exportação de nutrientes e, conseqüentemente, ao empobrecimento do solo. Aparte, equipamentos pesados usados para coletar essa biomassa sobressalente podem causar a compactação do solo e, assim, o uso de resíduos provenientes de indústrias pode se tornar mais viável. As fábricas de papel, por exemplo, produzem uma grande quantidade de rejeitos não branqueados do peneiramento, resíduos provenientes do tratamento de efluentes, além de cascas, finos da produção de cavacos, fibras celulósicas branqueadas rompidas, lamas e lignina residual. Por outro lado, serrarias produzem casca, serragem, peças pequenas de madeira sólida, cavacos, maravalha, entre outros resíduos. A competitividade contra a produção de energia e outras possíveis aplicações devem também ser levadas em consideração em estudos de natureza aplicacional.

3.4. Efeito das cargas nas propriedades das espumas

Fibras ou partículas podem ser usadas como reforços ou enchimentos para diminuir o custo e/ou melhorar certas propriedades de espumas. De acordo com a literatura, espumas carregadas têm apresentado maior vida útil em fadiga, maior resistência ao impacto e tenacidade, além de reduzida densidade (CHANG et al., 2015). Os teores de carga em espumas PU, normalmente limitados a 15% em peso, estão longe daqueles típicos de termoplásticos reforçados, os quais comumente alcançam 60% em peso. Isso é principalmente atribuído à natureza sólida desses reforços, que levam ao aumento na viscosidade do polímero líquido (conhecida também como reação de mistura) e ao empobrecimento de sua taxa de mistura, uma vez que são normalmente hidrofílicos e absorvem o líquido no qual estão imersos.

Algumas estratégias têm sido reportadas para a otimização dessa reação, tais como aquecimento externo, taxa de agitação e expansão sob confinamento. Além disso, considerando que as cargas são usualmente adicionadas ao poliols e, após, ambos são imediatamente adicionados ao isocianato, o tempo de mistura dessa segunda etapa antes do início da polimerização fica bastante reduzido. Além disso, uma grande quantidade de isocianato ou agente de expansão poderia diminuir a viscosidade do polímero puro, embora essa alteração na formulação possa levar a uma perda de equilíbrio da relação NCO-OH e, com isso, perda de propriedades.

Espumas reforçadas são algumas vezes mais densas que espumas puras, especialmente se a carga é muito mais densa que o polímero puro, embora esse aumento de densidade normalmente não possa ser estimado pela lei das misturas (MOSIEWICKI et al., 2009; GU et al., 2013; GU e SAIN 2013), devido à menor expansividade conferida (YUAN et al., 2009). Em geral, acréscimos de densidade ocorrem somente para teores de reforço acima de 8% (SILVA et al., 2010; SANTOS et al., 2017).

3.4.1 Propriedades da reação de mistura

Normalmente, o processo de expansão de espumas PU é analisado de acordo com alguns estágios que se sucedem até o fim da atividade química do polímero. Os tempos de creme, de fibra, de pega livre e de expansão total são determinados por meio do chamado teste do copo, onde cada uma dessas etapas representa um mecanismo de consequências de natureza química e física, conforme descrito na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Estágios da expansão de espumas PU e seus respectivos fenômenos associados.

| Estágios | Tempo de creme | Tempo de fibra | Tempo de pega livre | Tempo de expansão total |
|----------------------|-----------------------|---|--------------------------------|----------------------------------|
| Fenômeno perceptível | Mudança de cor | Polímero fica marcado pela haste de madeira | Polímero deixa de ser pegajoso | Expansão termina |
| Fenômeno reológico | Contato entre bolhas | Ligações do tipo NCO-OH são formadas | Aumento da massa molar | Aumento de rigidez e resistência |
| Fenômeno morfológico | Bolhas crescem | Domínios rígidos aparecem | Estrutura celular toma forma | Células abertas são formadas |

Quanto aos principais resultados reportados na literatura, a inserção de cargas frequentemente desacelera a reação, possivelmente devido ao mecanismo de impedimento estérico, onde os grupos NCO do isocianato permanecem afastados dos grupos OH pertencentes ao polioliol e à carga durante a polimerização (MOSIEWICKI et al., 2009). Essa diminuição da reatividade do sistema PU é acompanhada pelo acréscimo de viscosidade, podendo também afetar negativamente a qualidade da mistura (MOSIEWICKI et al., 2009; GU et al., 2013). De acordo com Gu e Sain (2013), os quais preparam espumas PU com um polioliol poliéster comercial (Soyol[®] 2999) baseado no óleo de soja reforçado com polpa celulósica de álamo (*aspen*) não branqueada, o acréscimo de viscosidade é acompanhado por um decréscimo na expansividade da espuma, uma vez que o grau de polimerização também decresce. Para Yuan e Shi (2009), os quais preparam espumas PU expandidas em água (*water-blown*) com 5-20% em peso com farinha de madeira (granulometria 80-20 mesh), esse fenômeno ocorre somente para teores de carga acima de 10%. Além disso, quanto menor o tamanho de partícula, maior a viscosidade, uma vez que partículas menores apresentam uma maior área superficial, que promove um maior número de ligações uretânicas carga-isocianato.

Os tempos de reação foram estudados por Gu et al. (2013), os quais prepararam espumas PU com polioliol poliéster comercial derivado do óleo de mamona (Soyol[®] T-22-60-F) reforçadas com polpa não branqueada de plátano (*maple*) obtida pelo método explosão de vapor. Tais autores reportaram propriedades mecânicas similares após a incorporação de farinha de madeira, o que foi atribuído ao menor tempo de gel (tempo de fibra) das espumas carregadas,

levando a uma fragilização da estrutura celular relacionada ao mecanismo de impedimento estérico.

Dessa maneira, o efeito da qualidade da mistura, presença de sítios de nucleação e o mecanismo de impedimento estérico ainda não foram devidamente explorados na literatura. Esses mecanismos, em combinação com a temperatura de reação, poderiam esclarecer o efeito das cargas na estrutura celular e em propriedades de espumas PU, uma vez que cargas naturais frequentemente liberam gases (provenientes de sua umidade e extrativos orgânicos) em baixas temperaturas (abaixo de 100 °C).

3.4.2 Estrutura celular

Tanto para espumas puras, quanto em espumas reforçadas, as propriedades térmicas e mecânicas são fortemente dependentes de características morfológicas. Por esse motivo, diversos estudos têm focado esse tipo de caracterização, levando em conta que um mínimo de 90% de células fechadas é requerido para a maioria das aplicações tecnológicas de espumas PU.

Uma maior irregularidade da estrutura celular é normalmente reportada como um efeito da incorporação de cargas naturais, o que é comumente mais intenso na medida em que maior é o teor de carga, especialmente devido à possibilidade de haver aglomerações de cargas a partir de sua presença em teores acima de 10% (MOSIEWICKI et al., 2009; NAR et al., 2015). Entretanto, Gu et al. (2013) reportaram um decréscimo no grau de anisotropia das células de suas espumas PU anteriormente denotadas por um formato elíptico, ou seja, as células ficaram mais homogêneas com a introdução de fibras celulósicas. Nesse sentido, Silva et al. (2010), os quais prepararam espumas PU rígidas expandidas em água, adicionando rejeitos de fibras celulósicas não branqueadas, reportaram um significativo efeito da anisotropia sobre a resistência em compressão e a condutividade térmica. Dessa forma, a anisotropia é uma importante característica a ser analisada no plano perpendicular à direção de expansão de espumas com cargas.

Em geral, o tamanho de célula diminui (MOSIEWICKI et al., 2009; GU et al., 2013; NAR et al., 2015) e o teor de células abertas aumenta (ARANGUREN et al., 2007; GU e SAIN, 2013; NAR et al., 2015) em decorrência da inserção de cargas, o que se atribui ao posicionamento das cargas no interior ou no exterior da parede celular polimérica da espuma. As cargas podem anexar-se à parede celular, portanto, tornando-se sítios de nucleação, que promovem fragilização e, até mesmo, ruptura em algumas arestas das células devido à fraca interação entre

os grupos NCO do isocianato e os grupos OH da madeira, comprometendo algumas propriedades mecânicas globais da espuma (YUAN et al., 2009; NAR et al., 2015).

Sítios de nucleação podem ocorrer devido às interações entre as diferentes polaridades da carga e do polímero expandido, os quais levam à fragilização da interface polímero-carga, que fica permeada por microporos capazes de encapsular gás de expansão. Outra possibilidade no tocante ao mecanismo de nucleação ocorre devido à secagem da carga natural, que emite vapor proveniente da umidade acima de 100 °C. Como vapor e polímero expandido são quimicamente incompatíveis, a umidade adsorvida acaba trancada nessa região interfacial. Além disso, alguns extrativos voláteis podem também ser encapsulados na interface da espuma com a carga, caso a temperatura de processamento alcançar 160-190 °C (KIM e PAL, 2011).

Em relação ao tamanho de carga, Yuan e Shi (2009) reportaram que a farinha de madeira passante por meio de peneiras entre 20 e 80 mesh (i.e. menores que 0,841 mm e 0,177 mm, respectivamente) não apresentaram diferenças em termos de seu conteúdo de hidroxila e, por esse motivo, ocasionaram efeitos similares em propriedades térmicas e mecânicas das espumas sem carga. Aranguren et al. (2007) testaram fibras e partículas de pinus (*Pinus* sp.), que foram peneiradas em diferentes granulometrias entre 20 e 6 mesh, verificando que as partículas menores possibilitaram a formação de espumas com melhores propriedades mecânicas em compressão, o que se deveu à maior área superficial dessas cargas. Comparativamente, Şerban et al. (2016) usaram fibras longas de linho (comprimento médio de 12,5-50 mm) e obtiveram um efeito positivo mais consistente em termos das propriedades mecânicas.

A granulometria, portanto, parece não ter efeito significativo abaixo de 0,8 mm (20 mesh) e sua influência sobre o desempenho das espumas é dependente da posição da carga na estrutura celular, o que também se relaciona ao teor de carga. De acordo com Nar et al. (2015), os quais reforçaram espumas PU com partículas de kenaf menores que 150 µm (i.e. passantes em peneira de 100 mesh), existe uma tendência à formação de aglomerados de cargas para teores acima de 10% em peso. Portanto, parece haver um teor de carga ótimo de 8-10%, a partir do qual quanto maior a partícula, maiores as perdas de propriedades das espumas.

Mosiewicki et al. (2009) verificaram boa afinidade química entre a farinha de madeira (peneirada em 230 mesh) e a estrutura celular de bioespumas derivadas do óleo de mamona. De acordo com Gu e Sain (2013), essas cargas levaram a uma excessiva formação de células abertas devido à ruptura de algumas arestas. Nesse sentido, uma diferente quantidade de catalisador deve levar a diferenças no formato das células, sem necessariamente algum efeito sobre o teor de células abertas e fechadas. Já um excesso de grupos NCO pode sobrepujar esse efeito, de modo que o conteúdo de células abertas costuma ser controlado pela adição de mais isocianato

ou de uma opção com maior índice NCO. O conteúdo de células fechadas pode ainda ser controlado pela quantidade de surfactante (SEPTEVANI et al., 2015).

3.4.3 Propriedades térmicas

Características térmicas são chaves para espumas PU uma vez que a maioria desses polímeros celulares é desenvolvida com vistas a aplicações relacionadas ao isolamento térmico. Por esse motivo, a maioria dos artigos científicos em espumas PU trata desse viés (CHATTOPADHYAY e WEBSTER, 2009). O conhecimento sobre características térmicas de PUs expandidos pode ajudar na formulação de conclusões sobre sua vida útil e durabilidade (HATAKEYEMA et al., 2005), além de também otimizar o processamento e o desenvolvimento de produtos. Em geral, PUs apresentam uma quantidade de energia térmica próxima àquela de combustíveis sólidos, como o carvão mineral e o óleo pesado e, por esse motivo, eventualmente tais materiais podem substituir combustíveis fósseis em fornos de cimento ou impactar positivamente em plantas de tratamento de efluentes (GARRIDO et al., 2016).

Estudos sobre análises térmicas, tais como TG, DSC e análise dinâmico-mecânica (DMA), comumente, apresentam resultados, que incluem temperatura de transição vítrea (T_g), tan delta ($\tan \delta$), transição beta (T_β), estabilidade térmica, entre outros. Algumas vezes, a incorporação de madeira no PU expandido aumenta T_g , $\tan \delta$ e T_β devido à menor taxa de formação de grupamentos químicos ramificados (Aranguren et al., 2007; Gu et al., 2013), o que leva à formação de barreiras que limitam o movimento de segmentos moleculares livres (Gu et al., 2011). De acordo com Gu et al. (2011), a T_g da espuma PU mudou de 57 °C para 85 °C devido à inserção de fibras celulósicas (não branqueadas), o que indica novas características de amortecimento ainda não esclarecidas. Por outro lado, Gu e Sain (2011) reportaram que a T_g e a condutividade térmica não mudaram com a incorporação de polpa celulósica devido à fraca interação química entre matriz e carga. Nesse sentido, frequentemente, PUs expandidos são extremamente reticulados para permitir a identificação de sua T_g por meio de DSC e, assim, o DMA parece ser uma técnica mais eficaz para esse propósito, especialmente se empregados carregamentos mecânicos compressivos ou cisalhantes.

Normalmente, a degradação térmica de espumas rígidas mostra dois estágios principais, primeiramente ligações uretânicas são rompidas a 350-357 °C, levando a uma abrupta perda massa e, após (420-456 °C), ligações de ureia são clivadas quando energia necessária é alcançada (cerca de 158 kJ.mol⁻¹) (GU e SAIN, 2011; YUAN et al., 2009), resultando em uma

perda de massa moderada e lenta. No estudo de Silva et al. et al. (2010) houve dois picos máximos de degradação em espumas sem carga, em 314 °C e 526 °C, atribuídos aos compostos presentes no polioliol e no isocianato, respectivamente.

De acordo com Mosiewicki et al. (2009), a perda de massa mais significativa para compósitos farinha de madeira-PU expandido ocorre entre 240-350 °C. Os componentes orgânicos da carga e do polioliol começam a ser decompostos a \approx 300 °C. Após isso, em aproximadamente 530-540 °C, a degradação ocorre nos compostos uretânicos pertencentes ao isocianato. Após 600 °C o teor de resíduo é de aproximadamente 40%, lembrando que a madeira isolada apresenta um teor de resíduo de 10-15% (POLETTTO et al., 2016). A adição de carga leva ao aumento na taxa de decomposição das espumas devido à menor estabilidade da madeira (entre 280-370 °C) (POLETTTO et al., 2016) e algumas estruturas químicas formadas entre as fibras celulósicas e o isocianato, as quais têm uma estabilidade térmica mais elevada (GU e SAIN, 2013). Em geral, a estabilidade térmica das espumas carregadas é indistinguível sob atmosfera de ar devido à baixa condutividade térmica da fibra nessa condição, assim uma atmosfera inerte é requerida em análises TG desse material.

De acordo com Mosiewicki et al. (2009), quanto menor o tamanho de célula de espumas reforçadas, maior sua condutividade térmica linear devido ao maior número de paredes celulares no caminho da transferência de calor por meio do material. Ainda assim, Silva et al. (2010) reportaram que a condutividade térmica decresce sensivelmente com o teor de carga. Conforme Septevani et al. (2017), os quais reforçaram espumas PU com nanocristais de celulose, essas cargas podem bloquear a transferência de calor por radiação ou atuar como barreiras de difusão. As mudanças na condutividade térmica podem ainda ser atribuídas a mudanças no formato e tamanho das células ocasionados pela incorporação das cargas (ARDUINI-SCHUSTER et al., 2015). Um outro possível efeito está relacionado às diferentes polaridades da carga e do polímero expandido que podem originar uma interface fraca, permeada por microporos que encapsulam gás de expansão, alterando a condutividade térmica global da espuma (KIM e PAL, 2011).

3.4.4 Propriedades mecânicas

Espumas reforçadas, algumas vezes, apresentam propriedades compressivas, trativas, cisalhantes e fletoras empobrecidas (MOSIEWICKI et al., 2009; GU et al., 2013). Por outro lado, Gu e Sain (2013) obtiveram propriedades em compressão melhores em relação ao polímero expandido puro, o que foi atribuído à variação de densidade ocorrida. Além disso, Nar

et al. (2015) reportaram um acréscimo em propriedades de compressão e cisalhamento quando aplicado o método de expansão sob confinamento.

As mudanças em termos de resistência e rigidez seguem o típico mecanismo de transferência de tensão ao longo da interface atribuído a compósitos poliméricos convencionais. Dessa maneira, as propriedades mecânicas de espumas reforçadas dependem das características da carga e da adesão interfacial carga-matriz. Sob compressão, a deformação da espuma em sua zona elástica é restrita a cerca de 5-15% devido à menor mobilidade conferida pela presença de cargas anexadas à parede celular polimérica.

Conforme Gu et al. (2012), espumas baseadas em bio-óleos e óleos derivados do petróleo apresentam comportamentos mecânicos muito similares. O perfil de deformação em compressão não é linear e se assemelha ao de metais dúcteis. Por esse motivo, normas como a D1621 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) definem que a resistência mecânica deve ser avaliada a uma deformação equivalente a 13% da espessura, que em termos gerais está dentro da zona elástica do espectro de deformação. Aproximadamente entre 10 e 25%, a parede celular das espumas é flambada e colapsada, o que conduz a um decréscimo de força no gráfico força *versus* deformação. Após 30%, a aproximação entre as células esmagadas, conduz à densificação, que novamente aumenta os níveis de força (Figura 3.7). Por outro lado, em tração, verifica-se uma falha frágil (NAR et al., 2015).

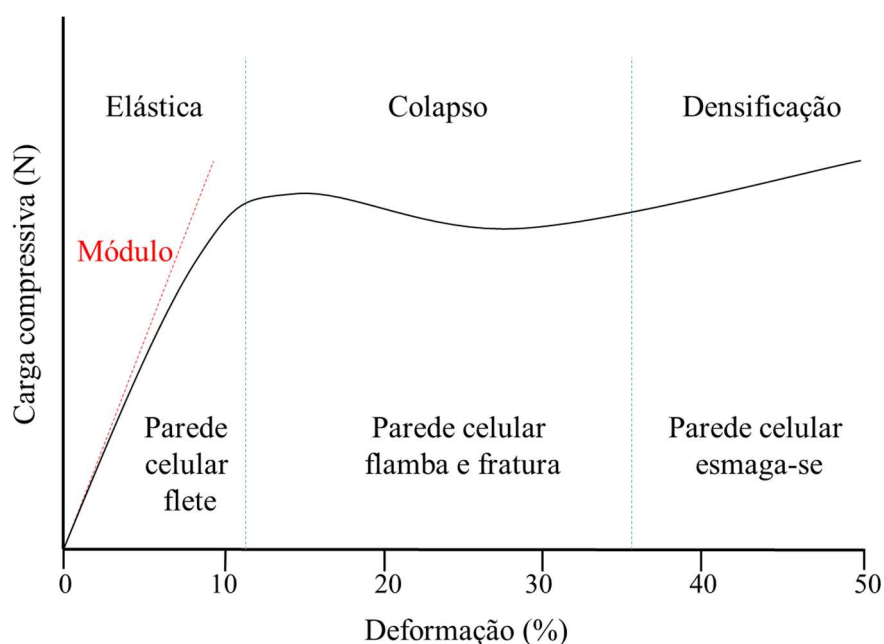


Figura 3.7 – Típico gráfico carga compressiva *versus* deformação para espumas PU sob compressão.

Fonte: Adaptado de Gu et al. (2012).

Outra característica importante em espumas é sua natureza viscoelástica, uma vez que significativa parte das solicitações mecânicas inerentes as suas condições de serviço ocorrem em razão de cargas permanentes. Em aplicações na área civil, por exemplo, estima-se que a vida útil de espumas estruturais deva ser de aproximadamente 30 anos. Alguns estudos foram publicados a respeito da fluência em espumas empregadas em painéis sanduíche em flexão (CHEN et al., 2011; GARRIDO et al., 2014) e cisalhamento (GARRIDO et al., 2015), mas tal fenômeno relacionado aos diferentes tipos de espumas está longe de estar totalmente esclarecido.

Dessa maneira, as respostas mecânicas de espumas reforçadas sob carregamentos que não ocasionam tensionamentos excedentes de sua região elástica indicam a efetividade da produção desse compósito. Nesse contexto, o módulo de elasticidade é a propriedade mecânica mais importante. À elevadas deformações, as células passam a apresentar fraturas, que são menos pronunciadas à medida em que, mais eficientemente, a carga atua como impedimento à propagação de trincas (NAR et al., 2015). Além disso, o efeito da carga nas propriedades mecânicas satura-se quanto o teor de carga incorporado induz seu posicionamento preferencial nos espaços intercelulares.

A possibilidade de que a carga atue como um reforço real depende, portanto, de sua reatividade no sistema PU, a qual não é usualmente boa. Em se tratando de compósitos PU expandido-madeira, um tratamento capaz de remover componentes não-celulósicos da superfície da carga, expondo suas microfibrilas pode levar a uma maior quantidade de ligações uretânicas formadas entre o isocianato e as cargas, o que poderia aumentar a capacidade de transferência de tensão de sua interface, e conseqüentemente, as propriedades mecânicas globais.

3.4.5 Propriedades óticas e resistência à fotodegradação

Além dos típicos parâmetros físicos e térmicos, a fim de atender a certos mercados, as espumas PU precisam atender a requisitos estéticos. Realmente, é consensual que a cor e o brilho estão entre os principais atributos perceptíveis que estimulam consumidores e, por esse motivo, essas propriedades devem ser consideradas em qualquer superfície planejada para estar exposta em um produto (HAMDI e SUE, 2015). A cor e o brilho têm sido analisados em consórcio para quantificar o valor estético de tábuas de madeira (DELUCIS et al., 2014; DELUCIS et al., 2017), compósitos polímero-madeira processados por extrusão (BUTYLINA

et al., 2013; PENG et al., 2017) ou polimerização *in situ* (MATTOS et al., 2016), além de diferentes tipos de revestimentos orgânicos (ROSSI et al., 2013).

Em espumas, essa questão se faz importante para peças usadas perimetralmente com vistas ao isolamento de certos bens, tais como móveis em geral destinados a interiores. Há também aqueles casos de laminados, em que as faces são compostas por materiais baseados no vidro ou outros materiais translúcidos, como no caso de estruturas sanduíche, em que a espuma PU pode compor o núcleo, permanecendo em evidência através da face.

Embora seja possível afirmar que espumas PU estejam entre os polímeros expandidos mais populares, tais materiais ainda apresentam certas desvantagens, como por exemplo, baixas propriedades óticas marcadas por uma baixa homogeneidade (ZHANG et al., 2012). Por esse motivo, pigmentos inorgânicos compostos de pequenas partículas sólidas (com dimensões menores que 1 μm) são comercializados a fim de formar parte de tintas para espumas PU capazes de incrementar o seu valor agregado. Tais pigmentos possuem três funções primordiais: a primeira, eminentemente ótica, de conferir cor, opacidade e brilho; a segunda, de proteger a superfície abaixo da tinta, que poderia ser degradada por radiação UV; e a última função relacionada a possibilidade de atuação como reforço mecânico para a tinta como um todo. Na prática, entretanto, esses pigmentos geralmente consistem de diversos compostos químicos, que ainda demandam uma prévia imersão em um agente dispersor, que promove a homogeneização dessas substâncias, estabiliza a viscosidade do polímero, além de possibilitar um espalhamento eficiente sobre o substrato, o que é determinante para sua coloração final.

Portanto, esses pigmentos, juntamente com os aditivos requeridos para sua dispersão, podem representar um elevado custo, além de não serem substâncias renováveis, o que os inviabiliza para os casos de bioespumas. Dessa forma, o reuso de resíduos provenientes de plantas, tais como certas fibras e partículas capazes de conferir alguma característica estética interessante pode ser uma alternativa na obtenção de espumas com maior valor agregado, o que já tem sido buscado mediante a obtenção de compósitos polímero-madeira, principalmente em polímero termoplásticos.

Esses compósitos tradicionais normalmente apresentam o escurecimento da coloração natural de polímero puro, o que é uma característica favorável para certos usos (MATTOS et al., 2016). Já em espumas reforçadas com cargas celulósicas, a cor resultante é normalmente marcada por tons amarronzados, diferentes do típico amarelo intrínseco ao PU expandido puro (GU et al., 2011; GU e SAIN, 2013; GU et al., 2013). Dessa maneira, investigações mais detalhadas sobre as mudanças de cor e brilho atribuídas a diferentes tipos de cargas e seus respectivos teores são ainda necessárias.

Nesse sentido, é ainda possível citar outras propriedades de superfície analogamente importantes, tais como o ângulo de contato e a dureza. Em seu estudo, Zhang et al. (2012) reforçaram espumas rígidas de PU com nanofibras de celulose e obtiveram com isso menores ângulos de contato e maiores níveis de brilho especular e dureza. Em se tratando do brilho, os autores reportaram 1% como o teor de carga de saturação, a partir do qual o nível de brilho alcançado passou a não apresentar variação positiva, tendendo, inclusive, a decrescer.

Simón et al. (2014) descreveram as melhores características estéticas obtidas mediante a utilização de um biopoliol reaproveitado a partir da maior homogeneidade das células, caracterizadas pela escassez de bolhas grandes a um ponto discrepante. Tais autores reportaram ainda que a cor marrom de suas espumas apresentou tons mais intensos à medida que um maior foi o teor de polioliol reaproveitado foi adicionado à formulação.

Deve-se considerar também que tanto espumas, como outros materiais poliméricos e compósitos são normalmente descoloridos sob a ação da radiação UV proveniente do sol. De acordo com Rossi et al. (2013), para revestimentos poliméricos, as mudanças de cor apresentam correlação com o grau de degradação, o que indica que a cor pode ser útil para prever a vida útil de espumas utilizadas externamente ou testadas por ensaios de intemperismo. Espumas PU utilizadas para o isolamento perimetral, como o caso de chapas utilizadas em exteriores, estão em direto contato com o solo, e por esse motivo, podem estar expostas aos efeitos advindos da umidade e da neve. De fato, poucos estudos foram direcionados a esses mecanismos, mas é possível afirmar que (LATTUATI-DERIEUX et al., 2011; YARAHMADI et al., 2017):

- Espumas oriundas de polióis poliéteres descolorem mais rapidamente que as derivadas de polióis poliésteres;
- Diisocianatos alifáticos promovem maior resistência à degradação do que os aromáticos;
- Quanto maior a densidade, mais rápida a descoloração ocasionada pela radiação UV;
- O desbotamento da cor causado por radiação UV é permanente;
- A descoloração ocorre antes das perdas em outras propriedades físicas;
- A exposição contínua de uma espuma à radiação UV ou a certos gases degrada esse material progressivamente camada por camada.

3.4.6 Flamabilidade

Espumas PU são consideradas materiais inflamáveis ou de elevada flamabilidade, todavia, esse mecanismo pode ser amplificado por sua elevada área superficial dependendo de sua densidade. Um maior número de células fechadas previne o fluxo de ar no interior da estrutura celular, dificultando também a transferência de calor de uma célula para outra, resultando em melhores propriedades de isolamento, bem como na restrição do fácil acesso ao oxigênio quando sujeito à queima. Além disso, os elevados teores de oxigênio, carbono e hidrogênio, que se devem às cadeias alifáticas do polímero, permitem uma rápida ignição, até mesmo a partir de uma pequena faísca (GHAREHBAGHI et al., 2011; RANAWEERA et al., 2017). Dessa maneira, em qualquer aplicação prática, é essencial preparar espumas PU com propriedades retardantes de chamas, que são obtidas por meio de aditivos (KÖNIG et al., 2008; GHAREHBAGHI et al., 2011).

Essa classe específica de aditivos, chamada de retardantes de chama, é encarregada de melhorar certas propriedades térmicas, além de diminuir sua flamabilidade, embora normalmente também conduza a um decréscimo de propriedades mecânicas. Os sólidos particulados capazes de atuar como retardantes de chama em PUs incluem: ésteres de fosfato clorados, parafinas cloradas, pós de melamina e grafite. Recentemente, novas opções foram testadas, tais como sílicas (PAGACZ et al., 2016), materiais de mudança de fase (SARIER e ONDER, 2007), nanotubos de carbono (CIECIERSKA et al., 2016) e nanoargilas (SARIER e ONDER, 2010). Entretanto, nenhum desses aditivos provém de fonte renovável e alguns deles foram banidos em certos países devido a preocupações ambientais. A inserção de cargas orgânicas em espumas PU é, portanto, interessante caso esse novo componente melhore comportamento ao fogo do polímero puro, ou ao menos origine uma espuma com uma flamabilidade parecida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Seleção e caracterização dos materiais de base florestal

Dois resíduos industriais provenientes do pinus (*Pinus elliottii* Var.) foram doados por uma serraria localizada em Piratini, RS, Brasil. Tais materiais consistiram de farinha de madeira oriunda de maravalha e cavacos produzidos (Figura 4.1 (a)) e lascas de casca oriundas do descascamento de toras (Figura 4.1 (b)). Outros dois tipos de resíduos florestais foram coletados em jovens plantações piratinienses de pinus com aproximadamente 10 anos de idade: pinhas (Figura 4.1 (c)) e acículas (Figura 4.1 (d)), ambas arrancadas de árvores recém desbastadas.

Dois resíduos artificiais provenientes da indústria de polpação celulósica foram também selecionados. O primeiro, o pó de lignina, foi proveniente do licor negro gerado no processo Kraft de produção de fibras celulósicas de *Eucalyptus* spp. As partículas de lignina (Figura 4.1 (e)) foram precipitadas de acordo com um processo Lignoboost[®] modificado (SCHROEDER et al., 2017) e fornecidas pela Suzano Celulose e Papel, localizada em Limeira, SP, Brasil. Por fim, um resíduo do tratamento de efluentes de uma fábrica de papel reciclado, chamado lodo de papel (Figura 4.1 (f)), foi coletado em uma empresa do município de Blumenau, SC, Brasil.

Os seis materiais de origem florestal mencionados foram então secos a 50 °C em estufa elétrica até massa constante. Em seguida, foram também preparados em moinho Wiley até que estivessem passantes em peneira de 100 mesh, equivalente a um tamanho menor que 150 µm.

As cargas florestais foram preparadas (norma Tappi 257 cm-12) e caracterizadas por meio de análises químicas via-úmida para a obtenção dos teores de umidade (método gravimétrico), cinzas (T211 om-93), extrativos etanol-tolueno (Tappi T204 om-97), lignina insolúvel em ácido (Tappi T222 om-98), lignina solúvel em ácido (método descrito por Templeton et al. (2016)) e holocelulose (massa total descontada dos demais compostos). Para a determinação do teor de lignina solúvel em ácido, o líquido correspondente ao material dissolvido em ácido na determinação do teor de lignina solúvel foi analisado por espectroscopia UV-VIS, utilizando-se um equipamento da marca PG Instruments, modelo T70, localizado no LACOR/UFRGS. Tais métodos supramencionados para a análise dos principais compostos presentes nas cargas florestais configuram-se em um procedimento bastante difundido na literatura para a caracterização de lignocelulósicos em geral e foram realizados no Laboratório de Anatomia da Madeira da UFPEL (POLETTI et al., 2012b; CADEMARTORI et al., 2013).



Figura 4.1 – Resíduos de base florestal em sua forma pré-processada: madeira (a), casca (b), pinhas (c), acículas (d), lignina kraft (e) e lodo de papel (f).

A estrutura química das cargas foi também avaliada por espectroscopia de infravermelho, realizada em absorvância em um equipamento dotado de ATR-IR da marca Perkin Elmer Spectrum, modelo 400, localizado no LAMAS/UFRGS. No procedimento, um total de 32 varreduras numa faixa entre 4000 e 1000 cm^{-1} foram realizadas em uma resolução de 4 cm^{-1} . A fim de facilitar a obtenção dos espectros, as cargas em forma de pós foram previamente misturadas em KBr e convertidas em pastilhas.

Os percentuais de umidade, matéria volátil e cinzas foram obtidos por análise termogravimétrica (TG). Tais ensaios foram realizados em equipamento da marca TA Instruments, modelo Q50. Para tal, foi empregada atmosfera inerte de gás nitrogênio em uma faixa de temperatura entre 25 e 900 °C com uma rampa de aquecimento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ de acordo com a norma ASTM D7582.

Adicionalmente, a distribuição dos tamanhos de partícula foi acessada por difração a laser em um equipamento da marca Shimadzu, modelo CILAS 1180, localizado no LACER/UFRGS, na faixa entre $0,04$ e 2500 X m em um comprimento de onda de 830 nm . No ensaio, amostras de $0,1-5\text{ g}$ foram suspensas em uma solução de álcool isopropílico, que foi posteriormente mecanicamente homogeneizada a 200 rpm .

4.2 Materiais e preparo das espumas PU

As formulações empregadas para o preparo das espumas PU no presente estudo foram primeiramente otimizadas por meio de sucessivos testes, que partiram de metodologias consultadas na literatura (SILVA et al., 2013). Os principais parâmetros alterados consistiram na quantidade de agente expansor (água destilada) a ser utilizado, a qual foi finalmente definido como o teor de umidade do triol (glicerina loira) adicionado ao polioliol (óleo de mamona). As receitas utilizadas, deram origem a espumas com bons níveis de rigidez e baixos níveis de tack, ambos observados empiricamente. A seguir, todos os materiais serão elencados, juntamente com sua procedência e conteúdo em cada formulação.

Óleo de mamona (número de hidroxila= 160 mg de KOH.g⁻¹) e glicerina loira foram utilizados em uma proporção de 3:1 como um biopolioliol. O óleo de mamona foi adquirido da empresa Ecopol Reciclagem de Polímeros Ltda. (Farroupilha, RS, Brasil) e a glicerina loira foi doada pela OleoPlan S.A. (Veranópolis, RS, Brasil). De acordo com o fornecedor, a glicerina é composta por glicerol (80%), cinzas (8%) e umidade (12%).

O etileno glicol, adquirido da empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (Diadema, SP, Brasil), foi utilizado como extensor de cadeia. O Isotane DM, adquirido na Polisystem Indústria e Comércio de Poliuretano (Porto Alegre, RS, Brasil), foi usado como MDI polimérico. O Tegoamin® DMEA e o Tegostab® B8404 (nomes comerciais) foram doados pela Evonik Degussa Brasil Ltda. (Americana, SP, Brasil) e utilizados como catalisador e surfactante, respectivamente. Nenhum desses químicos recebeu qualquer purificação prévia.

A fim de garantir a estabilidade química das espumas, foram teoricamente determinados os teores de OH do polioliol (Equação 4.1) e do extensor de cadeia (Equação 4.2) a serem utilizados, fixando-se três razões NCO/OH (Equação 4.3), numericamente iguais a 0,6; 0,9 e 1,2, o que possibilitou definir os níveis necessários de grupos NCO do MDI (Equação 4.4).

$$\%OH_{POL} = [(\%OH_{GLI} \cdot 3) \cdot 0,25] + [(\%OH_{OM}) \cdot 0,6] \quad (4.1)$$

$$E_{OH} = \frac{m_{POL} \cdot \%OH_{POL}}{MM_{KOH}} + \frac{m_{EG} \cdot 2}{MM_{EG}} \quad (4.2)$$

$$E_{NCO} = 0,4 \cdot E_{OH} \quad (4.3)$$

$$E_{NCO} \cdot I_{NCO} = \text{Partes/g de diisocianato} \quad (4.4)$$

Em que: %OH= percentual de hidroxilas; POL= polioliol; GLI= glicerina loira; OM= óleo de mamona; E= equivalente; m= massa; MM= massa molar; EG= etileno glicol; KOH= hidróxido de potássio; I_{NCO}= índice de grupos NCO.

Polímeros e compósitos baseados no PU expandido foram preparados pelo método de expansão livre. No procedimento de mistura (Figura 4.2(a-b)), carga, óleo de mamona (67,5 partes.g⁻¹), glicerina loira (22,5 partes.g⁻¹), extensor de cadeia (10 partes.g⁻¹) e agente tensoativo (2,5 partes.g⁻¹) foram homogeneizados por agitação mecânica por 60 s a 1000 rpm, seguido de degasagem por 2 min. Na sequência, MDI e catalisador foram adicionados à mistura, que foi manualmente misturada por 20 s. A mistura resultante foi vertida em um molde aberto de madeira revestido com papel pardo. Após 24 h, o PU obtido (Figura 4.2(c)) foi pós-curado a 60 °C por 2 h em estufa com circulação forçada de ar. Como sugerido por Aranguren et al. (2007), as espumas finais foram condicionadas sob 65% de umidade relativa do ar e 20 °C (condições atmosféricas) por 2 semanas e então destinadas às etapas de corte e caracterização. Um teor de carga de saturação (10% em massa) foi evidenciado devido ao aumento substancial de viscosidade na reação de mistura, que impossibilitava sua homogeneização. Por esse motivo, as cargas de base florestal foram incorporadas em teores de 1, 5 e 10%.

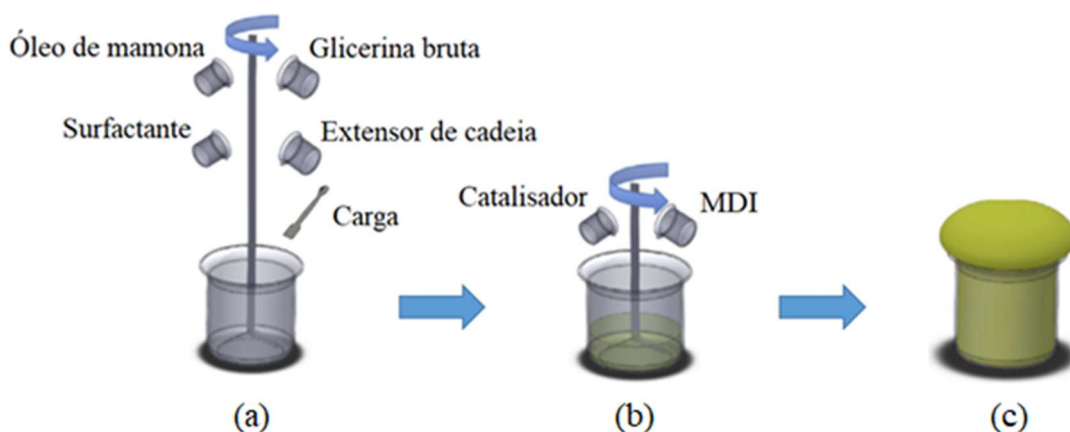


Figura 4.2 – Esquema ilustrativo da preparação das espumas PU.

4.3 Caracterização dos sistemas rígidos e semi-rígidos

Primeiramente, a estrutura química das espumas foi analisada por espectroscopia no infravermelho a fim de avaliar a formação dos principais grupamentos químicos do PU, capazes de indicar os graus de polimerização obtidos. Assim, leituras em amostras em forma de pó foram analisadas em um equipamento da marca Bruker, modelo Alpha, segundo as condições anteriormente mencionadas para o estudo das cargas florestais.

As características morfológicas avaliadas foram: diâmetro médio de célula, índice anisotrópico (Equação 4.5) e densidade linear de célula. Para o cálculo da densidade linear de

célula, utilizou-se a Equação 4.6, proposta por Nar et al. (2015). Tais parâmetros foram baseados em 10 medidas (por grupo de amostras, i.e. combinação entre razões NCO/OH, tipos e teores de cargas) realizadas em micrografias das faces paralelas à direção de expansão, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento da marca Jeol, modelo JSM 6060.

$$\text{Índice anisotrópico} = L_{\text{CEL}} - W_{\text{CEL}}/L_{\text{CEL}} \quad (4.5)$$

$$\text{DLC} = \left(\frac{n \cdot M^2}{A} \right)^{3/2} \quad (4.6)$$

Em que: L_{CEL} = comprimento de célula; W_{CEL} = largura da célula; DLC= densidade linear de célula; n= número de células na micrografia; M= fator de magnificação; A= área da micrografia.

As densidades aparentes de cinco amostras por (grupo de amostras) com dimensões de $50 \times 50 \times 25 \text{ mm}^3$ (menor dimensão orientada na direção de expansão) foram determinadas com o auxílio de paquímetro digital (resolução de 0,01 mm) e balança analítica (resolução de 0,01 g), de acordo com a norma ASTM D1622. Em seguida, tais amostras foram ensaiadas em compressão em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Instron, modelo 3382, seguindo a norma ASTM D1621. Nesses ensaios, uma velocidade de avanço de $2,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ foi aplicada para obtenção do módulo de elasticidade e resistência à compressão (lida a 13% de deformação), calculados de acordo com as Equações 4.7 e 4.8, respectivamente.

$$E_c = \frac{C \cdot E}{A \cdot d} \quad (4.7)$$

$$\sigma_c = \frac{C}{A} \quad (4.8)$$

Em que: E_c = módulo de elasticidade (Pa), σ_c = resistência à compressão; C= carga à 3,3mm (N); E= espessura do corpo de prova (m); A= área transversal (m); d= deformação (m).

Por fim, a absorção de água das espumas baseou-se no ganho percentual de massa de 5 amostras cúbicas (lado = 25 mm) por grupo, que foram imersas em água destilada a temperatura ambiente e monitoradas segundo cinco tempos de imersão entre 10 e 300 min.

4.4 Compatibilidade das cargas com o sistema PU

Doravante no presente estudo, quatro cargas (madeira, casca, lignina kraft e lodo de papel) foram selecionadas com base em seus apelos de cunho ecológico e econômico, bem como devido ao baixo nível de diferenciação conferido às espumas carregadas com os resíduos florestais preteridos (pinha e acícula), conforme indicaram os resultados iniciais obtidos. Cabe ressaltar a inviabilidade técnica de se extrair pinhas e acículas do interior de plantios florestais, especialmente em se tratando de grandes volumes, devido aos motivos apontados na revisão de literatura, como empobrecimento nutricional e compactação do solo.

Nas cargas selecionadas, foram feitas medições de ângulo de contato em um goniômetro da marca Kruss, modelo DSA 100S, localizado no LAMAS/UFRGS. Tal ensaio foi realizado mediante a deposição de uma gota de água deionizada com volume de 10 mL sobre pastilhas uniformes com dimensões de $10 \times 2 \text{ mm}^2$ (diâmetro \times espessura). A confecção de tais pastilhas ocorreu mediante a compressão (força $\approx 60 \text{ kN}$) das cargas florestais em forma de pó durante alguns segundos. Para avaliar a compatibilidade com o PU, 0,5 g de cada carga foi manualmente misturada a uma quantidade excessiva ($\approx 2 \text{ g}$) do MDI polimérico, além de 0,2 g de catalisador. As misturas finais foram pós-curadas em uma estufa elétrica a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e sua estrutura química foi analisada diretamente por espectroscopia de infravermelho em um equipamento dotado de ATR-IR da marca Bruker, modelo Alpha, localizado no LAMAT/UFRGS, conforme as condições anteriormente mencionadas. O teor de células fechadas das espumas foi determinado por picnometria a gás, usando-se um picnômetro a gás hélio da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, localizado no LAPROM/UFRGS. No procedimento, espumas rígidas preparadas segundo uma razão NCO/OH de 1,2 e teores de carga de 10% foram convertidas em cubos (lado igual a 25 mm) que foram analisados dois a dois, tal como preconiza a norma ASTM D6226.

4.5 Propriedades térmicas e ao fogo das espumas rígidas

Os ensaios descritos na Seção 4.4 desta tese originaram resultados que basearam a escolha das espumas preparadas segundo uma razão NCO/OH de 1,2 para a sequência da presente pesquisa. Além disso, somente as formulações que previam teores de carga de 10% foram selecionadas, a fim de priorizar o maior teor de cargas florestais em quantidades mais substanciais. Tais espumas seguiram para as caracterizações térmicas e de comportamento ao fogo descritas a seguir.

Análises termogravimétricas foram realizadas conforme as condições já descritas. Adicionalmente, foram realizadas análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento TA instruments, modelo Q20 sob atmosfera inerte de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 50 mL.min⁻¹ em uma faixa de temperatura entre -85 °C e 240 °C. As amostras foram aquecidas, resfriadas e novamente aquecidas, sempre em taxas de 10 °C.min⁻¹ em modo rampa.

A estabilidade dimensional foi avaliada em amostras prismáticas com as dimensões de 6 × 6 × 1 cm³, em que a menor dimensão esteve orientada paralelamente à direção de expansão. Para tal, as espumas foram alocadas em uma estufa à uma temperatura de 70 ± 2 °C e umidade relativa do ar de 65 ± 5%. As distorções verificadas nas amostras foram classificadas conforme um procedimento adaptado da ASTM D2126, e nomeadas conforme a nomenclatura que caracteriza defeitos de secagem em peças de madeira, ou seja, empenamento e encanoamento para amostras curvadas ao longo da maior e menor face, respectivamente. As dimensões das amostras foram medidas com um paquímetro digital (resolução de 0,01 mm) em triplicata após 24 h, 168 h (uma semana) e 336 h (duas semanas) para a obtenção das expansibilidades linear α_L (Equação 4.9) e volumétrica α_V (Equação 4.10).

$$\alpha_L = (L_f - L_i) \cdot 100 / L_i \quad (4.9)$$

$$\alpha_V = (V_f - V_i) \cdot 100 / V_i \quad (4.10)$$

Em que: L_i e L_f =dimensões inicial e final, respectivamente; V_i e V_f = volumes inicial e final, respectivamente.

A condutividade térmica foi medida paralelamente à direção de expansão em amostras primáticas com as dimensões de 10 × 10 × 2 cm³ (menor dimensão orientada paralelamente à direção de expansão) usando um medidor de fluxo de calor da marca Laser Comp, modelo Fox 200, localizado no LAMAT/UFRGS. No ensaio, uma temperatura média de 24 °C foi ajustada e uma diferença constante de 28 °C foi mantida entre as placas quente e fria. As medidas para um mesmo tipo de amostra variaram em um percentual menor que 1%.

A flamabilidade das espumas foi avaliada com base no índice limite de oxigênio (LOI) em um equipamento chamado *Fire Testing Technology* (FTT), localizado no LAMAT/UFRGS, conforme procedimento descrito na ASTM D2863. Tal como prevê essa norma, o índice inicial de 21% de oxigênio na câmara de fixação da amostra foi gradualmente decrescido e sucessivos testes de queima mediante uma tocha flamejante foram realizados, até que fosse atingido um

índice limite, a partir do qual não havia mais a combustão espontânea das amostras pertencentes a um mesmo grupo por cinco vezes consecutivas.

4.6 Parâmetros estéticos e resistência à fotodegradação

Primeiramente, as espumas foram fotografadas com uma câmera fotográfica de 20,4 Mpx da marca Sony, modelo hx400v. As alterações de caráter estético decorrentes da inserção das cargas florestais foram analisadas por meio da cor e do brilho das espumas carregadas e das cargas em forma de pastilhas (preparadas para a análise de ângulo de contato).

Para tal, foi utilizado o método conhecido como CIEL*a*b*. Os dados foram obtidos usando-se um espectrofotocolorímetro portátil da marca BYK- Gardner, modelo Spectro Guide sphere gloss n6834, com abertura de sensor de 8 mm. O aparelho foi configurado para utilização de fonte de luz (iluminante) D65 e ângulo de observação de 10°, de acordo com padrões estabelecidos pela ASTM D2244.

Os ensaios colorimétricos foram realizados em triplicata nas faces paralela e perpendicular à direção de expansão das espumas. Assim, foram determinados a luminosidade (L^*), a coordenada cromática verde-vermelho (a^*) e a coordenada cromática azul-amarelo (b^*), as quais originaram a cromaticidade (C^*) e a variação total de cor (ΔE) por meio das equações 4.11 e 4.12, respectivamente. Concomitantemente, os níveis de brilho das espumas foram reportados mediante as leituras colorimétricas.

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (4.11)$$

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (4.12)$$

Em que: Δ 's= variação entre o parâmetro colorimétrico da espuma pura e carregada.

Posteriormente, as espumas foram acondicionadas em uma caixa preta de madeira em formato prismático com as dimensões internas de 110 × 15 × 15 cm³ (comprimento × largura × profundidade), no interior da qual foram sujeitas à radiação ultravioleta emitida por uma lâmpada tubular de onda com um pico de 253,7 nm (UV-C), com ação germicida, com as dimensões de 90 × 2,6 cm² (comprimento × diâmetro) e potência igual a 30 W. A fim de monitorar a degradação ocorrida na face transversal em relação à direção de expansão, amostras foram coletadas após 20 (480 h) e 40 (960 h) dias de exposição. A profundidade da degradação foi analisada através de uma câmera digital dotada de zoom ótico da marca Dino-Lite, modelo

PRO, localizado no LACOR/UFRGS. Além disso, a caracterização colorimétrica e de brilho já descrita foi novamente realizada para fins de comparação.

4.7 Expansão sob confinamento

As formulações de PU sem carga e com um teor de madeira de 10% foram selecionadas para a preparação de espumas sob confinamento. Assim, após testes com essas duas espumas sintetizadas por expansão livre, foram preparadas espumas segundo o método *one-shot*, limitadas em 50% e 70% de seu volume (com base na quantidade total de reagentes adicionada), utilizando-se um molde fechado construído em aço inoxidável com espessura de 1/16" ($\approx 1,58$ mm) as dimensões de $10 \times 10 \times 12$ cm³ (maior dimensão orientada paralelamente a direção de expansão).

O molde utilizado é dotado de uma tampa móvel perfurada em 4 posições com orifícios circulares de 1 cm de diâmetro (Figura 4.3(a)). A superfície interna do molde foi totalmente revestida com uma camada de cera de carnaúba, seguida de folhas de papel pardo, a fim de facilitar a desmoldagem das espumas, além de promover a liberação dos gases formados durante a polimerização, sem o vazamento de polímero sólido, através dos orifícios da tampa do molde. A caracterização das espumas pura e carregada ocorreu mediante ensaios morfológicos (MEV) com posterior cálculo dos diâmetros de célula e índice anisotrópico para a face paralela à direção de expansão, além de ensaios mecânicos (compressão paralela à direção de expansão) e térmicos (condutividade térmica), segundo os procedimentos mencionados anteriormente.

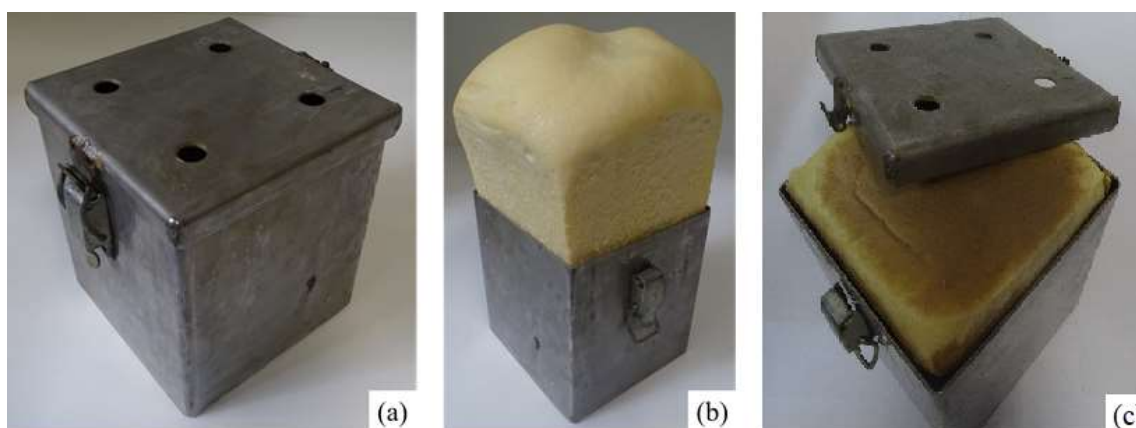


Figura 4.3 – Fotografias do molde metálico fechado (a) utilizado para os ensaios de expansão livre (b) e sob confinamento.

4.8 Tratamento estatístico

Os dados de diversas propriedades em estudo foram submetidos a testes de normalidade (Teste T) e homogeneidade de variâncias (Teste de Levene) antes da aplicação de análises de variância simples (ANOVA). Além disso, sempre que a hipótese de nulidade foi rejeitada, as médias foram desdobradas de acordo com testes de média pelo método LSD de Fisher em 1% e 5% de significância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades das cargas

Os resultados de teor de umidade obtidos de acordo com o método gravimétrico indicam que todas as cargas florestais foram secas com sucesso a níveis similares de umidade entre 2-7%. A madeira apresentou o maior conteúdo de holocelulose, seguida em ordem decrescente por acícula, pinha, casca, lignina kraft e lodo de papel (Figura 5.1). A lignina kraft mostrou-se majoritariamente (67% em peso) composta por compostos insolúveis em ácido, e.g. substâncias amorfas dotadas de metoxilas fenólicas, hidroxilas, entre outros grupamentos constituintes. O lodo de papel apresentou um teor de cinzas bastante acentuado em relação as demais cargas, o qual é atribuído ao seu conteúdo de óxidos, tais como o cálcio, o silício e o alumínio (SCHROEDER et al., 2017). A acícula apresentou o maior teor de extrativos, 30% maior que as demais cargas. Além disso, todos os valores obtidos estão de acordo com aqueles reportados na literatura para partículas provenientes de recursos florestais (GORDOBIL et al., 2015; TEMPLETON et al., 2016; SCHROEDER et al., 2017). Isso indica um crescimento das árvores de pinus selecionadas para o estudo segundo condições normais, bem como uma extração bem-sucedida e uma típica geração nos casos da lignina kraft e do lodo de papel, respectivamente.

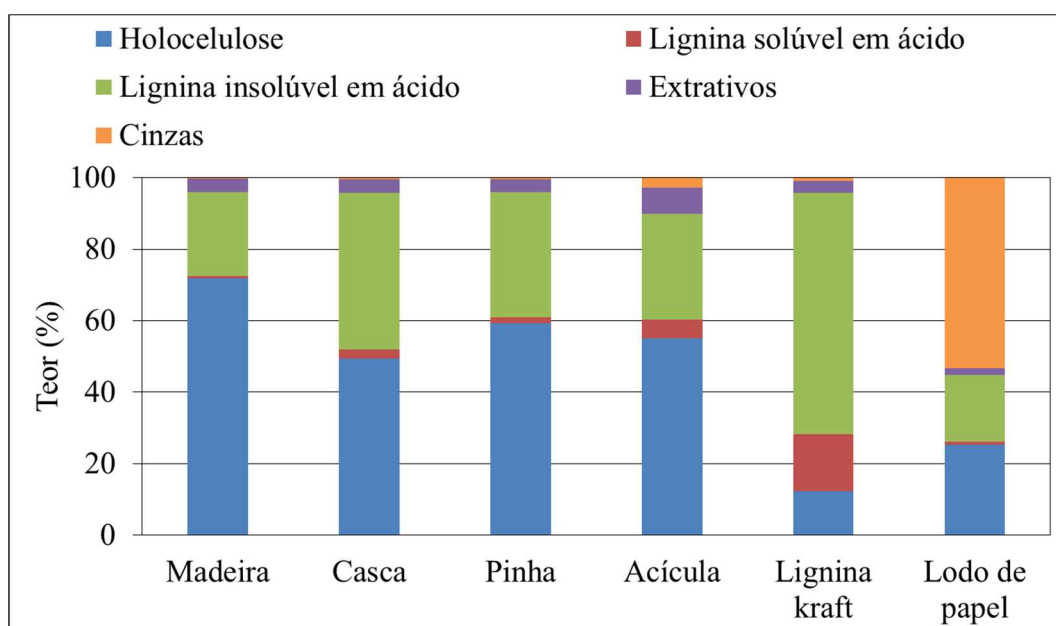


Figura 5.1 – Constituintes das cargas de base florestal obtidas por ensaios via-umida.

A Figura 5.2 mostra os espectros no infravermelho das cargas de base florestal. O maior teor de extrativos referente à acícula é confirmado pelos proeminentes picos em 2850 cm^{-1} e 2930 cm^{-1} , ambos relacionados ao estiramento do tipo C—H em grupos metílicos e metilênicos derivados de extrativos orgânicos, tais como ésteres metílicos de ácidos graxos e ácidos fenólicos (POLETTTO et al., 2012b). A acícula apresentou também o mais intenso pico em 1590 cm^{-1} , que se relaciona à presença de anéis aromáticos provenientes de seus extrativos e lignina. Todas as cargas apresentaram outros picos principais em 898 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} , respectivamente assinalados às deformações do tipo C—O e C—H em seus polissacarídeos. É possível identificar ainda uma intensa e larga banda em 3300 cm^{-1} relacionada a um estiramento do tipo O—H devido aos grupos hidroxilas dos carboidratos e também da umidade remanescente da secagem quimicamente ligada à carga. Picos em 1446 cm^{-1} e 898 cm^{-1} confirmam a presença de carbonatos (CO_3^{2-}), os quais são mais claramente intensos no lodo de papel devido ao seu maior teor de cinzas. Por fim, cabe ressaltar que as bandas relativas à lignina usualmente não são verificadas no espectro FTIR sem tratamento especial (POLETTTO et al., 2012b).

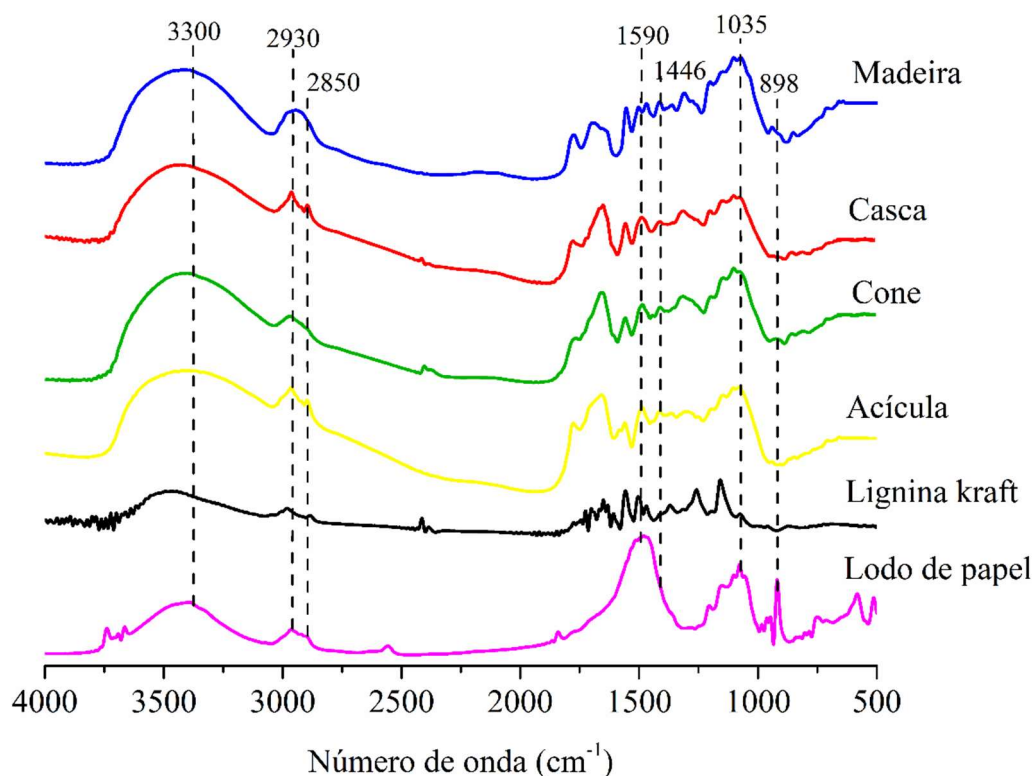


Figura 5.2 – Espectros no infravermelho das cargas de base florestal.

Os resultados de teor de umidade obtidos por análise TG foram semelhantes àqueles indicados via úmida, não ultrapassando 9% (Figura 5.3). A madeira apresentou o maior teor de matéria volátil (76,5% em peso), seguida por acícula, pinha, lignina kraft, casca e lodo de papel. Tal parâmetro engloba parcialmente os principais compostos das cargas, isto é, os polissacarídeos (como a celulose e as hemiceluloses), a lignina e os extrativos. A degradação térmica da madeira e seus derivados começa pela vaporização da umidade remanescente da secagem, que é seguida pela degradação de compostos voláteis pertencentes aos extrativos orgânicos (a partir de 120 °C) e às hemiceluloses (a partir de 200 °C). Enquanto isso, a lignina começa sua lenta degradação entre 250-500 °C, que continua pela clivagem de regiões cristalinas pertencentes aos polissacarídeos, aproximadamente a 300-400 °C (POLETTO et al., 2012a; POLETTO et al., 2016).

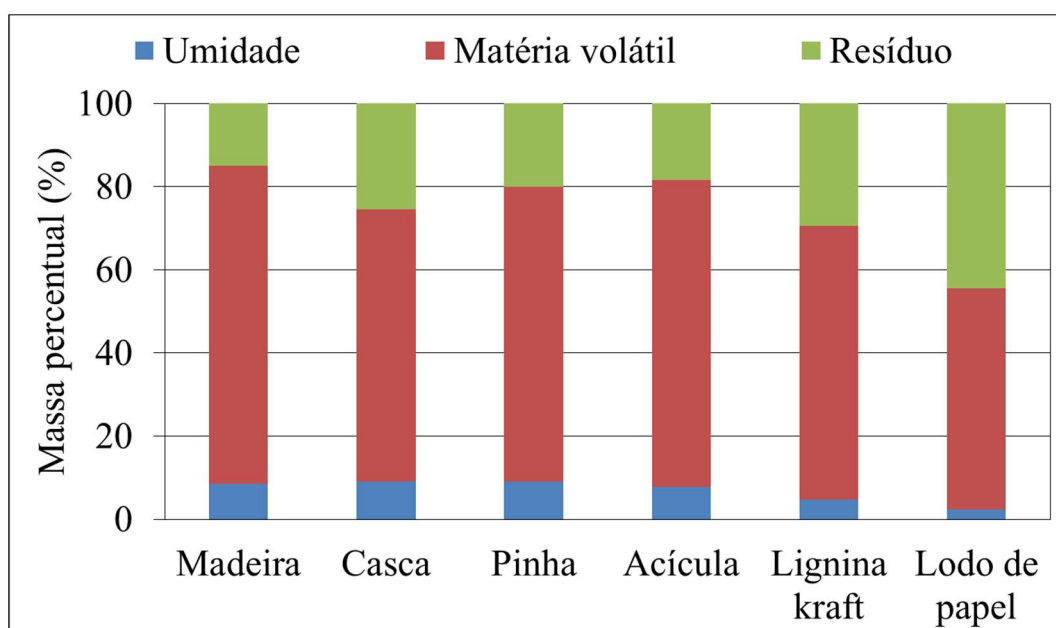


Figura 5.3 – Composição das cargas de base florestal determinados por análise TG.

O lodo de papel apresentou o mais elevado teor de resíduo, mais do que 50% acima das demais cargas, o qual é principalmente composto por óxidos conforme previamente foi comentado. Casca e lignina kraft também apresentaram altos níveis de resíduo, 25,4% e 29,5%, respectivamente. No caso da casca, esse resíduo se deriva de compostos inorgânicos correspondentes aos nutrientes (e.g. cálcio e potássio, tal como reportaram Liu e Bi (2011)), além de impurezas aderidas durante o desbaste e o manuseio das árvores sobre o solo. Por outro lado, o resíduo referente à lignina kraft compõe-se de compostos inorgânicos oriundos dos

químicos usados em sua extração, além do carbono fixo que a própria macromolécula da lignina vai gradualmente gerando ao longo de sua termodegradação.

Quanto ao tamanho das partículas, a madeira apresentou o maior diâmetro, o qual está provavelmente relacionado a suas maiores propriedades de amortecimento e elasticidade, que hipoteticamente afetaram sua trituração durante a moagem (KOVÁČ e MIKLEŠ, 2010), ou o seu maior teor de holocelulose pode ter contribuído com um maior número de ligações covalentes pertencentes às cadeias da celulose e hemiceluloses, que são mais resistentes à moagem. A lignina kraft e o lodo de papel apresentaram menor tamanho, 17,37 e 43,58 μm , respectivamente, o que se deu ao seu conteúdo de inorgânicos. Adicionalmente, madeira e acícula apresentaram uma distribuição bimodal de diâmetros de partícula, enquanto as demais apresentaram distribuições unimodais (Figura 5.4).

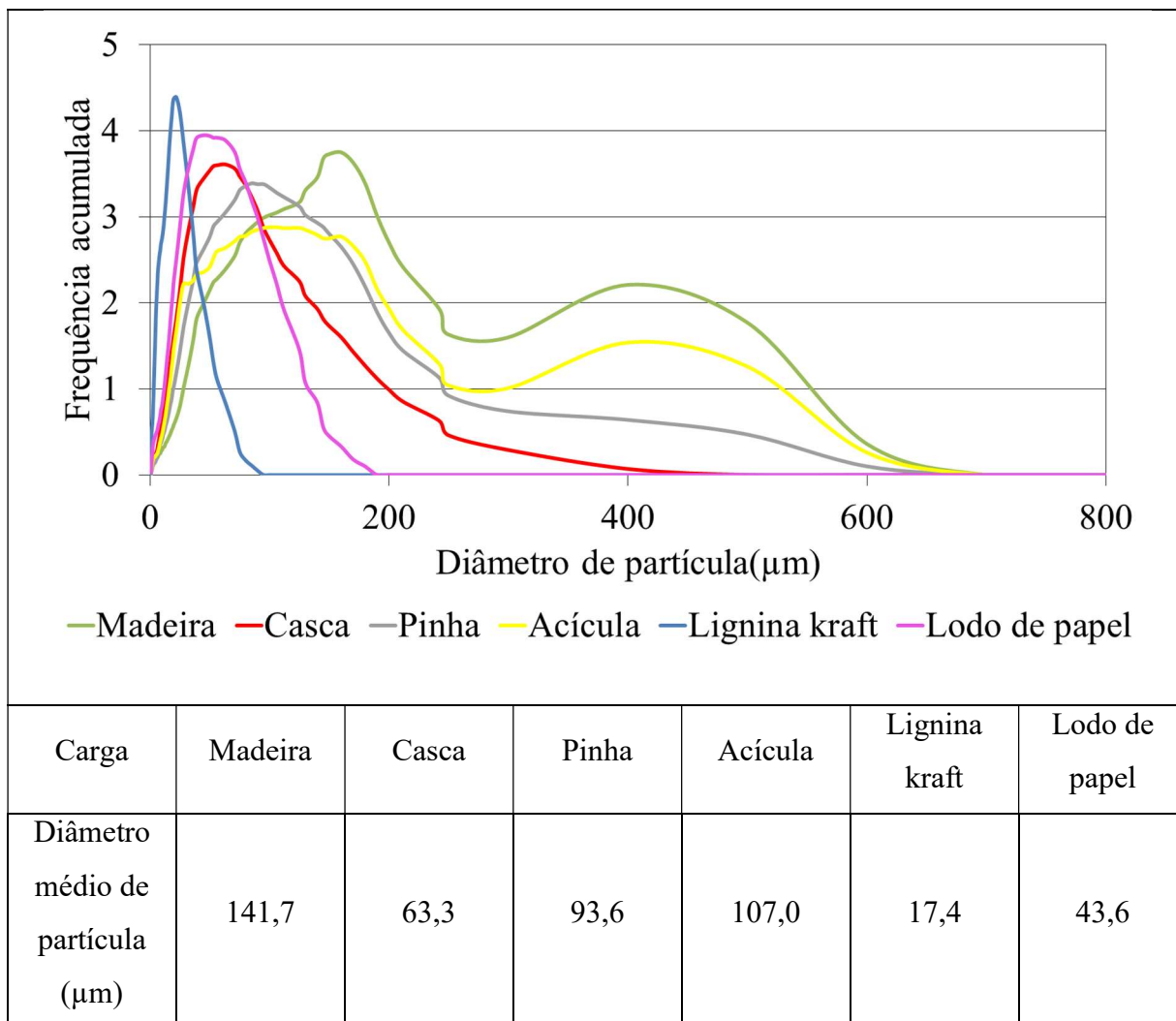


Figura 5.4 – Distribuição dos diâmetros de partícula e seus valores médios para as cargas de base florestal.

5.2 Propriedades das espumas rígidas e semi-rígidas

Todas as espumas carregadas assemelharam-se com suas respectivas cargas quanto a cor, especialmente se comparadas às espumas sem carga. A Figura 5.5 ilustra o caso das espumas reforçadas com casca, que apresentaram uma coloração voltada aos tons de marrom se comparadas ao PU puro caracterizado por sua cor amarela. Ainda com base nessa figura, é possível notar que as espumas preparadas em uma razão NCO/OH de 0,6 e teores de carga acima de 5% apresentaram pior qualidade de formação evidenciada pela maior quantidade de defeitos, tais como vazios, devido à alta viscosidade, principalmente resultante da menor quantidade de isocianato nessa formulação.

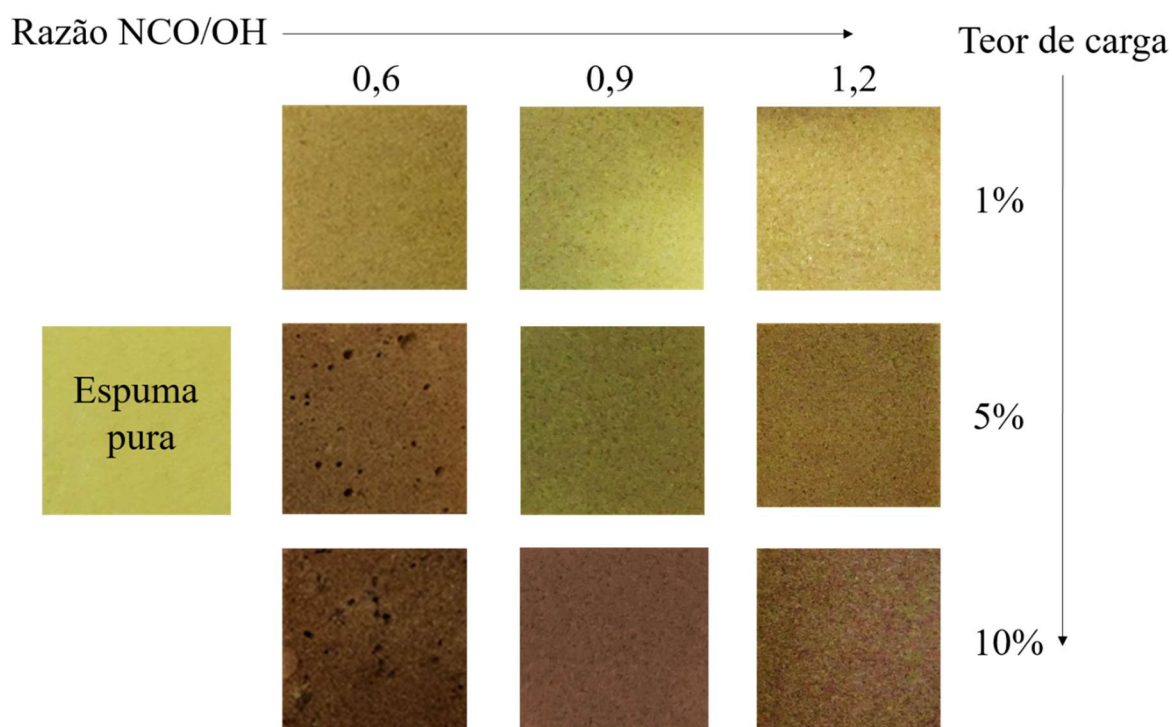


Figura 5.5 – Fotografias de espumas preparadas com diferentes teores de casca e razões NCO/OH.

Nenhuma diferença notável ocorreu quanto aos principais picos no espectro infravermelho entre o PU puro e as espumas com cargas, similar ao reportado nos artigos da literatura sobre espumas PU com cargas derivadas da madeira (ZIELENIEWSKA et al., 2016; SANTOS et al., 2017). A Figura 5.6 mostra os espectros obtidos para as espumas puras, que confirmam a presença de ligações uretânicas com base nos picos em 3302 cm^{-1} e 1513 cm^{-1} , que indicam estiramentos vibracionais do tipo N—H. O pico em 1513 cm^{-1} indica que quanto

maior a razão NCO/OH, mais intensa é a presença de grupos uretanos (—NH—(C=O)—O—) e, por esse motivo, a formação de espuma é também melhor, conforme esperado para as espumas preparadas com razão NCO/OH igual a 1,2. A inexistência de pico em 2274 cm^{-1} em todos os casos (característico de grupos NCO não reagidos) confirma a efetividade do procedimento de pós-cura (ARANGUREN et al., 2007). Outros picos evidenciados em 1708 cm^{-1} , 1219 cm^{-1} e 1042 cm^{-1} são relativos a carbonilas C=O, estiramentos vibracionais do tipo C—N e ligação C—O em seguimentos flexíveis oriundos do polioliol, respectivamente. Por fim, grupos aromáticos foram identificados com base no pico em 1593 cm^{-1} (ZIELENIEWSKA et al., 2016).

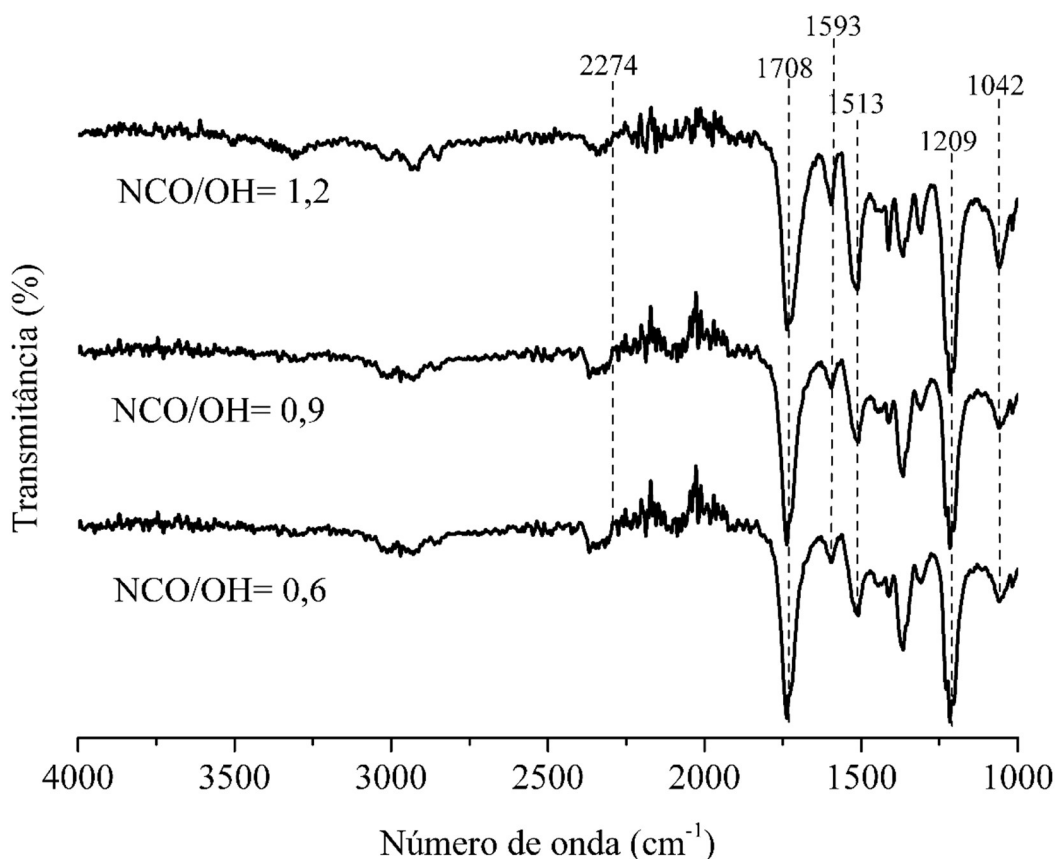


Figura 5.6 – Espectros no infravermelho dos PUs puros com diferentes razões NCO/OH.

A presença de cargas aderidas à parede celular é geralmente referida como um sinal de boa interação com o polímero (MOSIEWICKI et al., 2009). Como mostrado na Figura 5.7(a), a madeira aparenta ter atingido um contato mais íntimo, talvez até mesmo com a formação de ligações cruzadas, provavelmente devido ao seu maior teor de celulose e extrativos, presentes em sua superfície, os quais são dotados de uma grande disponibilidade de grupos OH para reagir com grupos NCO. Por outro lado, as espumas incorporadas com casca, pinha e lodo de papel

em teores maiores que 5% apresentaram um elevado número de aglomerados de cargas em sua estrutura celular com mais cargas presentes fora do que dentro da parede polimérica, especialmente para teores de carga de 10%, indicando uma baixa compatibilidade com o sistema PU. Isso é mostrado na Figura 5.7(b) para o caso da espuma incorporada com lodo de papel.

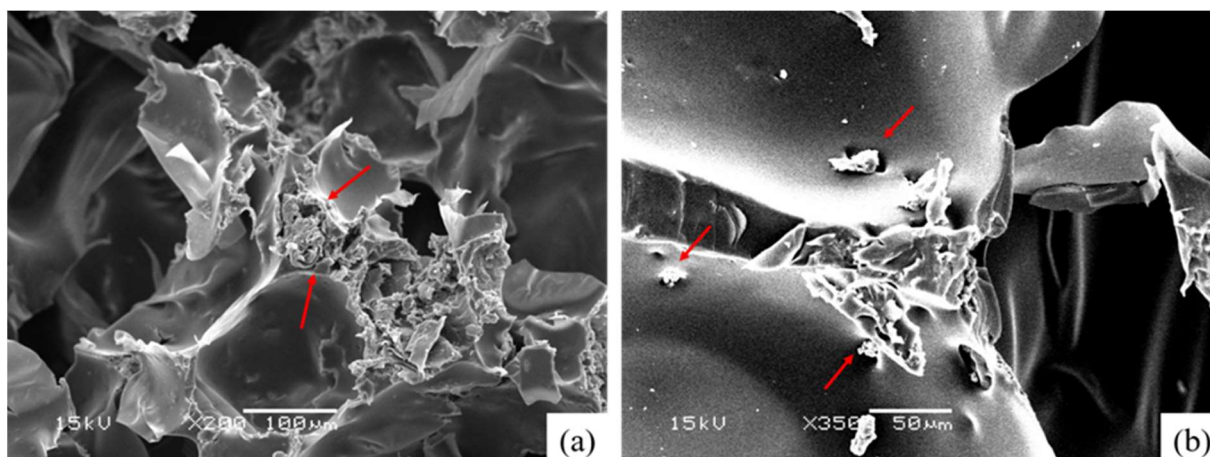


Figura 5.7 – Micrografias de espumas carregadas incorporadas com madeira (a) e lodo de papel (b).

Todas as espumas carregadas apresentaram um típico decréscimo do índice anisotrópico (Figura 5.8) atribuído ao impedimento estérico causado pela presença das cargas na polimerização, que aumentam a viscosidade e dificultam o fluxo da espuma durante a expansão, conforme relatado na literatura (GU e SAIN 2013; ZIELENIEWSKA et al., 2016). No entanto, isso não está relacionado ao tamanho de partícula, uma vez que o pó de madeira apresentou o menor efeito na morfologia da espuma. Algumas cargas, tais como o lodo de papel e a casca, podem ainda aumentar a viscosidade da reação de mistura devido à sua possível menor afinidade no sistema PU, levando a uma mistura empobrecida. Em teores de carga de 10%, casca, pinha e lodo de papel causaram elevados decréscimos no índice anisotrópico do PU puro (alcançando 49,7%, 36,7% e 36,3%, respectivamente), os quais foram significativamente maiores do que aqueles verificados para a acícula, a madeira e a lignina kraft (30,7%, 24,0% e 19,8%, respectivamente).

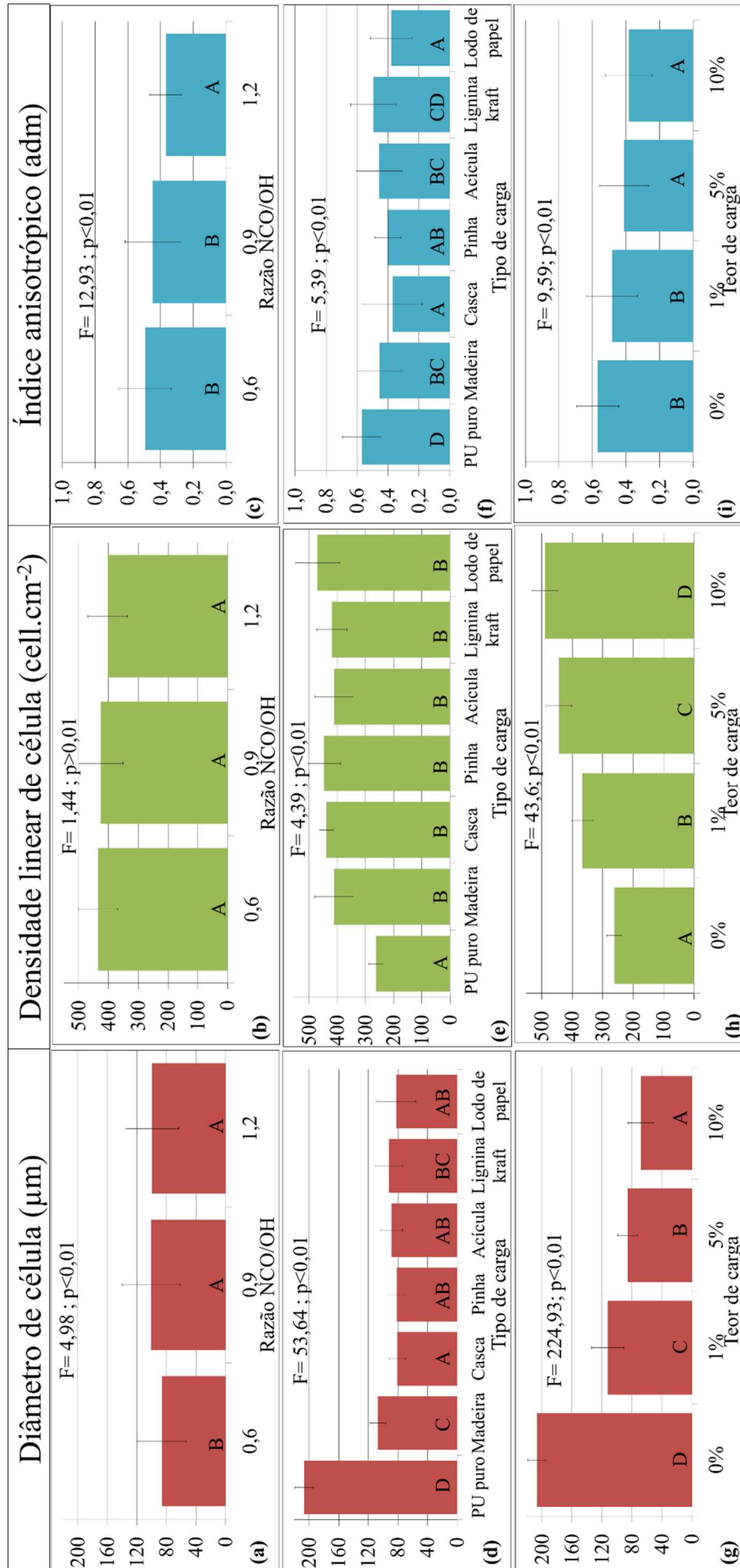


Figura 5.8 – Propriedades morfológicas das espumas PU de acordo com as razões NCO/OH (a-c), os tipos (d-f) e teores (g-i) de carga.

Genericamente, todas as espumas carregadas apresentaram maior densidade linear de célula e menor diâmetro de célula (Figura 5.8) do que as espumas puras, tendência que foi mais marcante em espumas incorporadas com um teor de carga de 10%. Esse efeito foi também reportado em estudos antecedentes a respeito de espumas PU e partículas de origem natural (GU et al., 2013; NAR et al., 2015) e foi atribuído à penetração de cargas na parede celular do polímero, enfraquecendo sua estrutura e levando à rupturas em diversos pontos. Além disso, em linhas gerais, houve um maior decréscimo no diâmetro de célula para espumas preenchidas com casca, pinha, acícula, lignina kraft e lodo de papel (69,0%, 67,5%, 73,6%, 66,1%, e 67,3%, respectivamente) quando comparadas à madeira (59,2%).

Os maiores e mais heterogêneos poros microcelulares da espuma PU pura são claramente exibidos na Figura 5.9(a), com uma estrutura celular majoritariamente composta por células fechadas de formato elíptico orientadas na direção de expansão. Isso também sugere uma adequada formação da espuma. Por outro lado, as espumas carregadas parecem mostrar um maior número de células abertas comparativamente, tal como é possível observar na Figura 5.9(b).

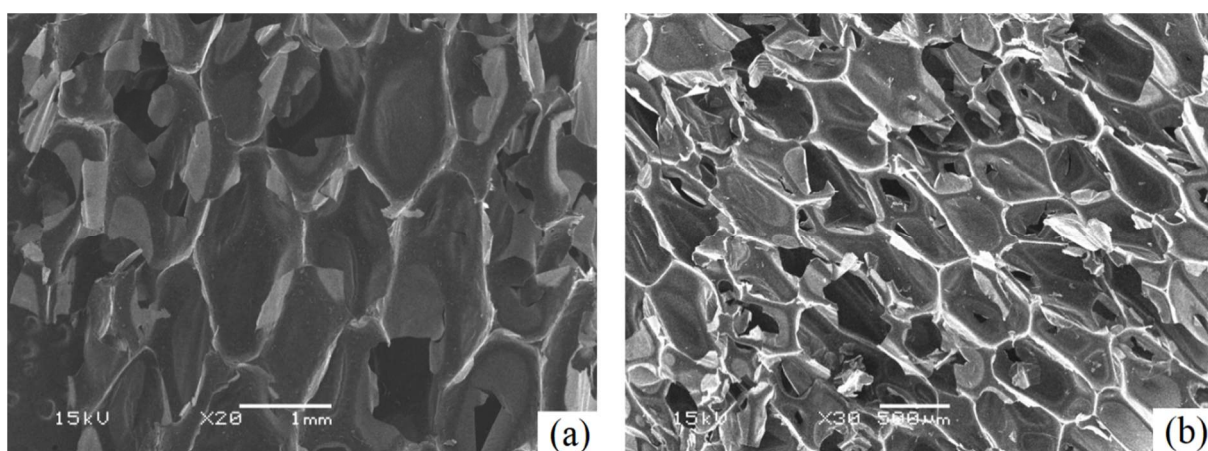


Figura 5.9 – Micrografias referentes ao PU puro (a) e à espuma incorporada com 10% de madeira (b), ambas com uma razão NCO/OH de 1,2.

Espumas preparadas com uma razão NCO/OH de 0,6 apresentaram maior densidade aparente (Figura 5.10(a)) provavelmente devido à sua menor expansibilidade relacionada ao menor número de ligações uretânicas conforme espectros obtidos no infravermelho. Não houve uma correlação clara entre a densidade aparente e o teor de carga das espumas (Figura 5.10(g)). Portanto, parecem ter havido fatores complementares, por vezes antagônicos, influenciando na densificação dos elementos celulares, incluindo o efeito do tipo e teor de carga na expansão da

espuma. Em adição, o menor nível de expansão das espumas carregadas comparativamente à espuma pura não levou à uma maior quantidade de material para um mesmo volume e, por esse motivo, a densidade aparente não foi afetada. A exceção foi a espuma com lodo de papel, para a qual uma maior densidade de carga atribuída ao maior conteúdo de cinzas pode ter levado a uma espuma mais densa (ZIELENIEWSKA et al., 2016). O menor diâmetro de célula das espumas carregadas não levou a uma maior densidade aparente, provavelmente devido à estrutura celular mais homogênea, além das micro-células formadas pelo posicionamento das cargas como arestas. Entretanto, a maior densidade aparente da espuma com lodo de papel não levou a maiores níveis de resistência e módulo em compressão (Figura 5.10).

Ainda com base na Figura 5.10, o uso de uma razão NCO/OH de 1,2 levou a maiores valores de resistência e módulo, confirmando os resultados prévios baseados nos espectros infravermelho e micrografias. Em todos os casos, tais propriedades mecânicas decresceram na medida em que maior foi o teor de carga. Autores têm atribuído o decréscimo de propriedades mecânicas (em compressão, tração e cisalhamento) em espumas carregadas ao mecanismo de nucleação e à fraca interação carga-polímero (MOSIEWICKI et al., 2009; GU et al., 2013). Espera-se, assim, que as cargas se tornem sítios de nucleação, que não atuam como barreiras à propagação de trincas, embora ocupem espaço na parede celular polimérica. As melhores propriedades das espumas incorporadas com madeira podem ser explicadas por sua possível ligação química com grupos NCO. Já a relativamente boa resposta da acícula e da lignina kraft sugere um interessante efeito, talvez atribuído à presença de certos extrativos orgânicos na composição dessas duas últimas cargas. Pinha, casca e lodo de papel não atuaram como reforços, o que novamente pode ser atribuído a baixa afinidade com o PU, que impede uma efetiva transferência de tensões através da interface polímero-carga. Ainda assim, todas as espumas atingiram a mínima resistência em compressão de 65 kPa requerida para seu uso em painéis estruturais (conforme base de dados disponíveis na ASTM E1730).

Destaca-se ainda que os resultados discutidos acima estão na mesma faixa daqueles verificados na literatura para bioespumas PU puras e com cargas, isto é, diâmetro de célula entre 66 e 403 μm (ZHOU et al., 2016; SANTOS et al., 2017), densidade aparente entre 40 e 200 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (ZHOU et al., 2016), resistência em compressão entre 25 e 125 kPa (GU et al., 2011; GU et al., 2013; CHANG et al., 2015; ZHOU et al., 2016) e módulo em compressão entre 0,5 e 3,2 MPa (CHANG et al., 2015; ZHOU et al., 2016).

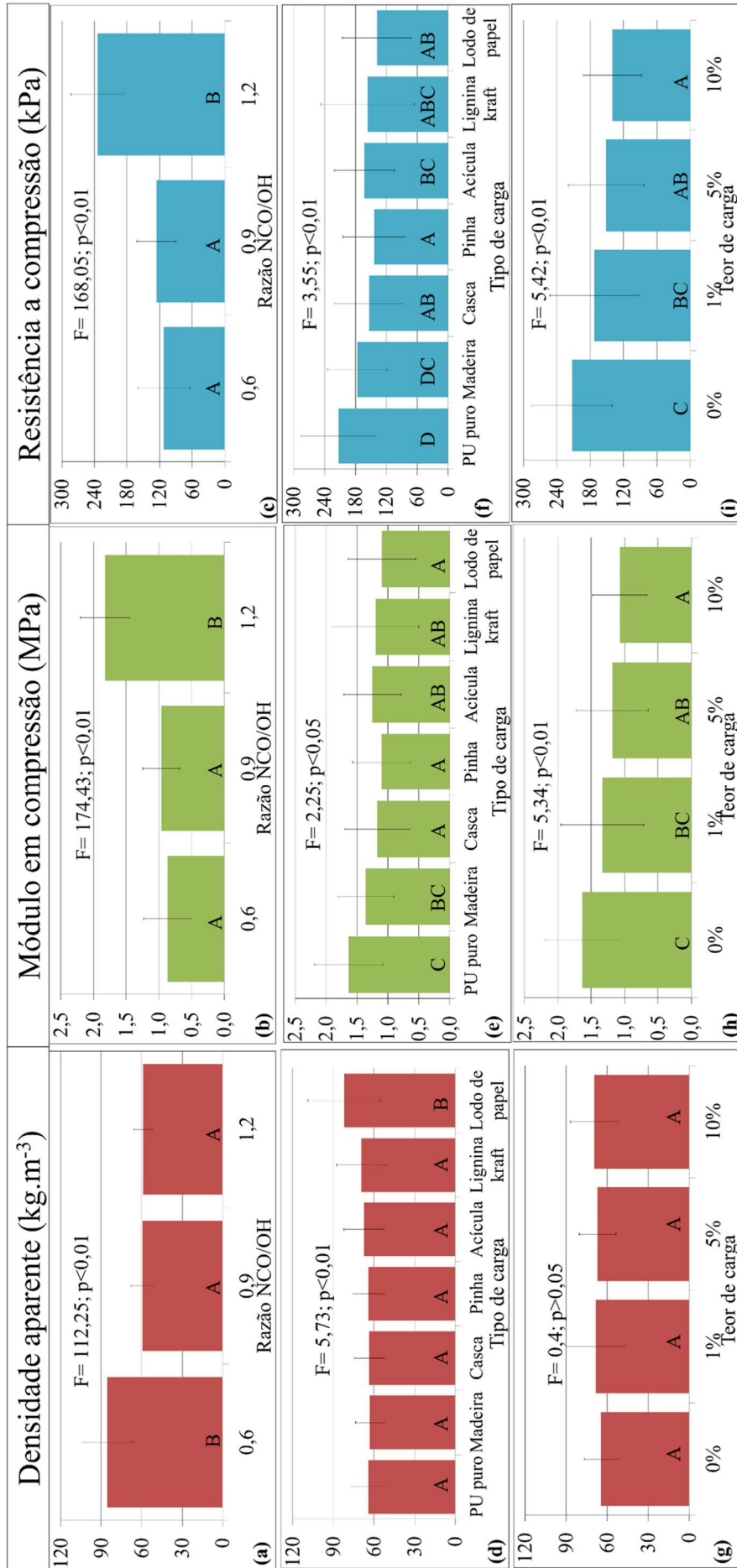


Figura 5.10 – Densidade aparente e propriedades em compressão das espumas PU de acordo com as razões NCO/OH (a-c), os tipos (d-f) e teores (g-i) de carga.

Espumas puras e com cargas mostraram uma cinética similar quanto à absorção de água exibida na Figura 5.11. Houve um rápido preenchimento dos poros celulares ao longo da primeira hora, seguida por uma gradual estabilização até 5 h. Em geral, espumas com teores de carga de 1% apresentaram menor absorção de água que o PU puro ao longo da primeira hora, a exceção das espumas com pinha e lodo de papel, mostradas na Figura 5.11(c) e Figura 5.11(f), respectivamente, o que também foi verdadeiro para a espuma incorporada com 5% de madeira (Figura 5.11(a)).

Houveram diferenças quanto aos valores máximos, os quais decresceram significativamente com o acréscimo do teor de carga ($F= 59,03$; $p<0,01$) e decréscimo da razão NCO/OH ($F= 55,28$; $p<0,01$). As espumas carregadas apresentaram absorções de água maiores que os PUs puros provavelmente devido ao caráter hidrofílico das cargas, especialmente aquelas não quimicamente ligadas ao polímero. De modo interessante, somente as espumas incorporadas com madeira (1% e 5%) apresentaram níveis de absorção de água menores que o PU puro após 1 h, o que também pode ser atribuído à possível maior afinidade PU-madeira ou também à uma relação entre o tamanho de carga e a difusão de água. De fato, a madeira ($70,7 \pm 12,3\%$) apresentou o menor nível de absorção de água após 5 h de imersão, seguida pela lignina kraft ($80,1 \pm 14,8\%$), acícula ($78,4 \pm 11,3\%$), casca ($80,1 \pm 14,8\%$), pinha ($77,7 \pm 11,3\%$) e lodo de papel ($88,1 \pm 18,4\%$), o que foi estatisticamente significativo ($F= 12,79$; $p<0,01$). Dessa forma, a madeira apresentou um desempenho higroscópico superior as demais cargas, minimizando desvantagens relacionadas ao contato com a água à longo prazo. A umidade absorvida pode ter efeitos negativos mesmo nas propriedades térmicas das espumas, a água líquida possui uma condutividade térmica 10 vezes maior que a espuma PU.

5.3 Compatibilidade das cargas com o sistema PU

A variação do ângulo de contato em função do tempo observada para cada carga é mostrada na Figura 5.12. A maioria das cargas originou perfis similares de absorção de gota, primeiramente decrescendo intensamente e, após, estabilizando, à exceção da madeira, que rapidamente absorveu a gota inteira. Portanto, a madeira apresentou a maior molhabilidade, que pode ser atribuída ao seu maior teor de polissacarídeos (principalmente representados por seu conteúdo de matéria volátil) e, conseqüentemente, maior quantidade de hidroxilas capazes de formar ligações de hidrogênio com a gota de água depositada. De modo contrário, as pastilhas de casca e lodo de papel são mais hidrofóbicas devido ao seu conteúdo de componentes não polares, no caso da casca, principalmente em relação ao seu conteúdo de extrativos.

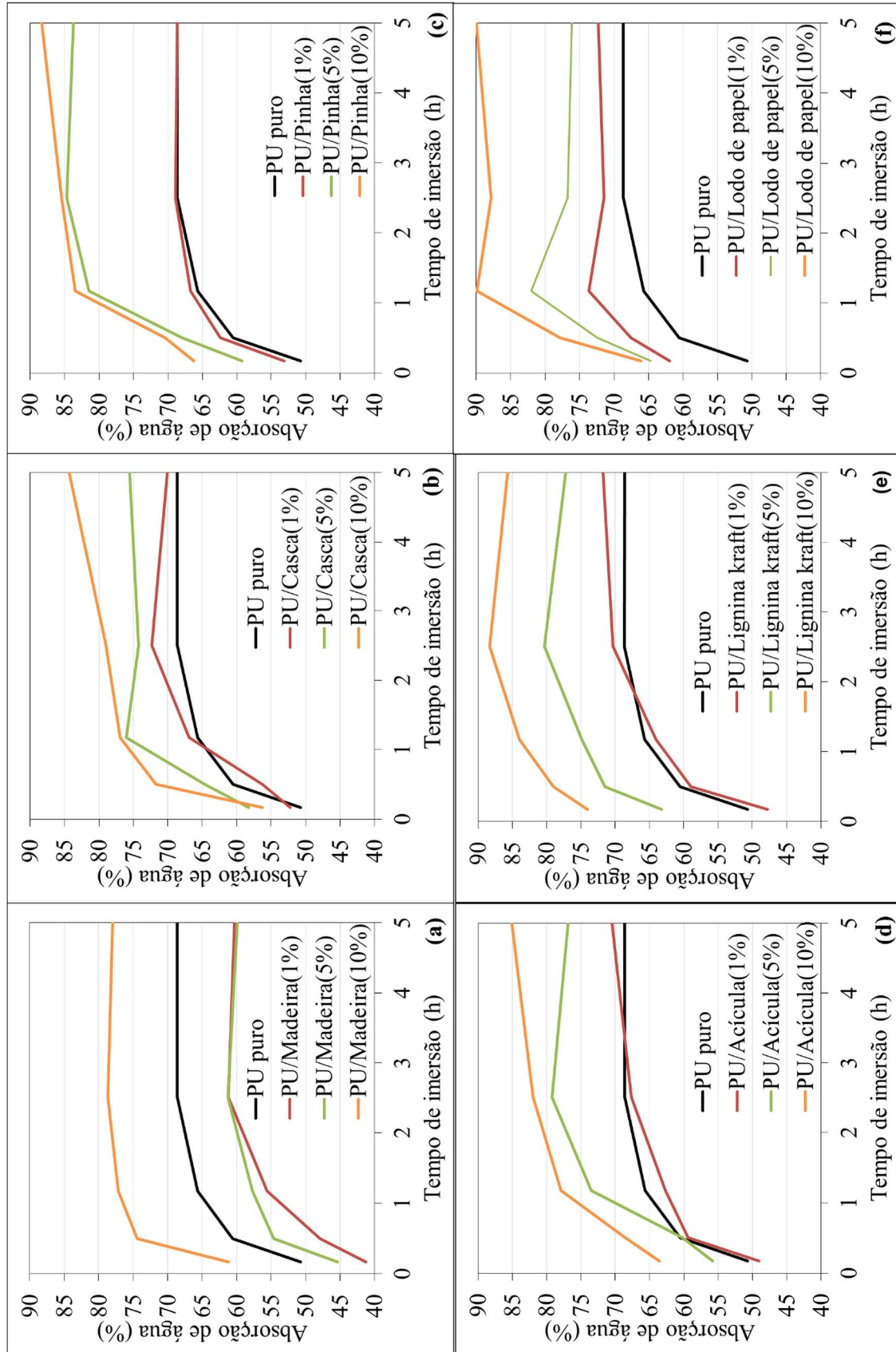


Figura 5.11 – Níveis de absorção de água das espumas PU ao longo do tempo de imersão.

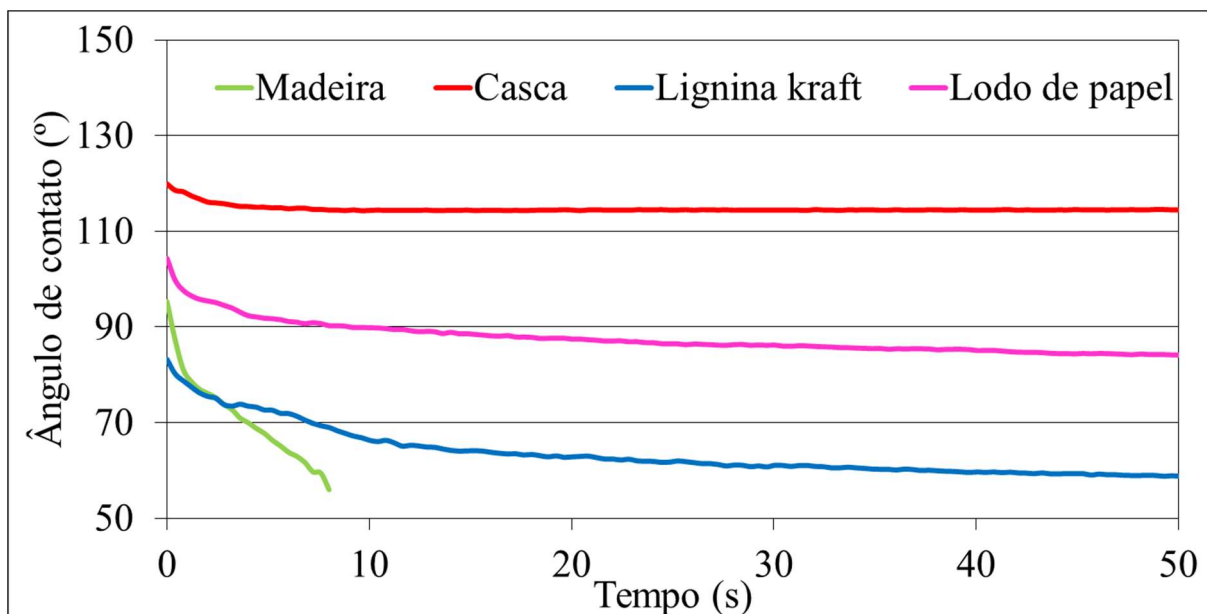


Figura 5.12 – Evolução do ângulo de contato com água das cargas de base florestal.

A Figura 5.13 mostra os espectros no infravermelho das cargas sujeitas a reações induzidas na presença excessiva de isocianato. Além de alguns picos usuais para espumas PU (ZIELENIEWSKA et al., 2015; ZIELENIEWSKA et al., 2016), o excesso de isocianato levou a um proeminente pico em 2275 cm^{-1} devido à presença grupos NCO não reagidos (ARANGUREN et al., 2007). A madeira promoveu o maior pico em 1515 cm^{-1} (amida II) e um largo pico em $3310\text{-}3315\text{ cm}^{-1}$ (amida I), os quais representam grupos uretânicos e confirmam sua maior tendência a formar ligações cruzadas com a matriz de PU. O pico em 1515 cm^{-1} foi também intenso para a lignina kraft, o que corrobora os resultados de ângulo de contato, isto é, quanto maior a molhabilidade da carga com água, maior sua compatibilidade com o polímero. Dessa maneira, quando incorporada ao sistema polioliol-isocianato, grupos reativos livres da carga, especialmente hidroxilas e grupos fenólicos, provavelmente agem como macro monômeros, levando à formação de copolímeros através dos grupos uretânicos.

Com base na Figura 5.14, todas as espumas carregadas apresentaram maior teor de células abertas comparadas ao PU puro ($F= 7,40$; $p<0,05$), o que é tipicamente reportado na literatura e explicado pela posição das cargas fora da parede celular das células, agindo como sítios de nucleação e levando à ruptura de muitas arestas (GU et al., 2013). De acordo com a literatura (YUAN et al., 2009) e os resultados de granulometria do presente estudo (Figura 5.4), o tamanho do pó não parece influenciar nessa propriedade. Por outro lado, o teor de carga geralmente afeta a morfologia das espumas, conforme mencionado anteriormente.

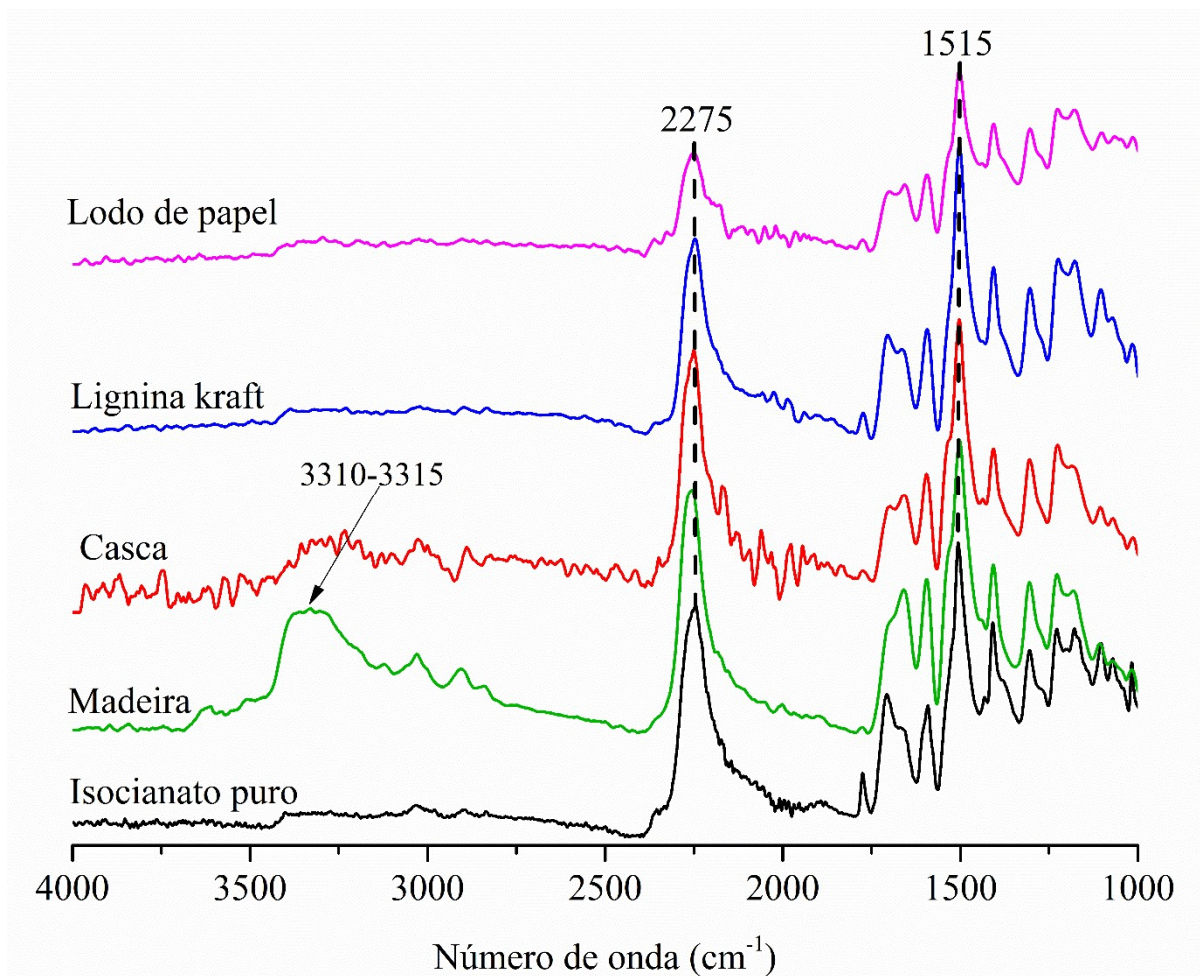


Figura 5.13 – Espectros no infravermelho das reações induzidas entre as cargas e o isocianato.

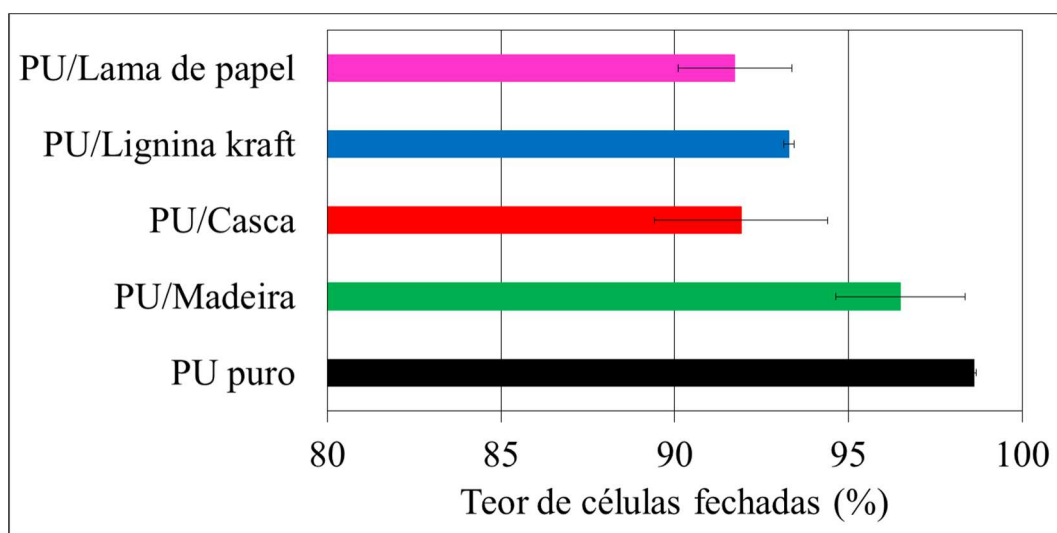


Figura 5.14 – Teor de células fechadas do PU puro e das espumas carregadas preparadas com uma razão NCO/OH de 1,2.

A madeira incorporada no PU, entretanto, não induziu um conteúdo de células fechadas significativamente maior que o PU puro, o que indica sua maior compatibilidade com o polímero. Considerando que as espumas foram preparadas segundo quantidades constantes de isocianato e surfactante, o maior grau de polimerização da espuma PU-madeira provavelmente preveniu a formação de rupturas atribuídas ao mecanismo de nucleação. Tais resultados morfológicos aliados aos obtidos por FTIR e ângulo de contato explicam os mecanismos morfológicos previamente analisados, os quais suportam a hipótese inicial de que a madeira apresentava uma maior compatibilidade com o PU.

5.4 Propriedades térmicas e ao fogo das espumas rígidas

A Figura 5.15 exibe os perfis de TG e um sumário dos principais eventos térmicos, ambos referentes às espumas em estudo. A liberação de produtos voláteis a partir do PU puro aumentou com a incorporação da madeira e da lignina kraft, conforme indicam os acréscimos nos níveis de $T_{2\%}$. Esses valores de $T_{2\%}$ podem ser atribuídos à ligação química parcial com grupos NCO do isocianato e à maior tendência de liberação de voláteis em baixas temperaturas, pelo seu elevado teor de matéria volátil.

Tanto a madeira, como a lignina kraft retardaram a degradação térmica inicial do PU puro na faixa entre 230-260 °C ($T_{5\%}$), o que também deve estar vinculado ao seu maior grau de polimerização, uma vez que nessa temperatura ocorre a quebra de ligações uretânicas (YUAN et al., 2009). Essa faixa de temperatura (próxima a 250 °C) é ainda importante para espumas rígidas, uma vez que em aplicações, tais como construções em que há uma camada de asfalto selando uma estrutura em PU, essa espuma precisa suportar temperaturas por volta de 250 °C ou até mais elevadas durante curtos períodos sem apresentar efeitos adversos.

A degradação de grupos uretânicos começa preferencialmente de suas cadeias laterais, desenvolvendo-se até cerca de 350 °C (YUAN et al., 2009; GU e SAIN, 2013). A Figura 5.16 mostra as curvas referentes às derivadas de TG, em que o PU puro e as espumas incorporadas com casca e lodo de papel apresentaram picos individuais em 325 °C e 375 °C, enquanto as espumas com madeira e lignina kraft mostraram tais picos combinados em aproximadamente 350 °C. As cargas quimicamente ligadas ao polímero podem causar o encapsulamento de surfactantes livres, inclusive naquelas novas células produzidas devido à incorporação das cargas, que nessa faixa de temperatura são desidratados e evaporados, conforme discussão anterior.

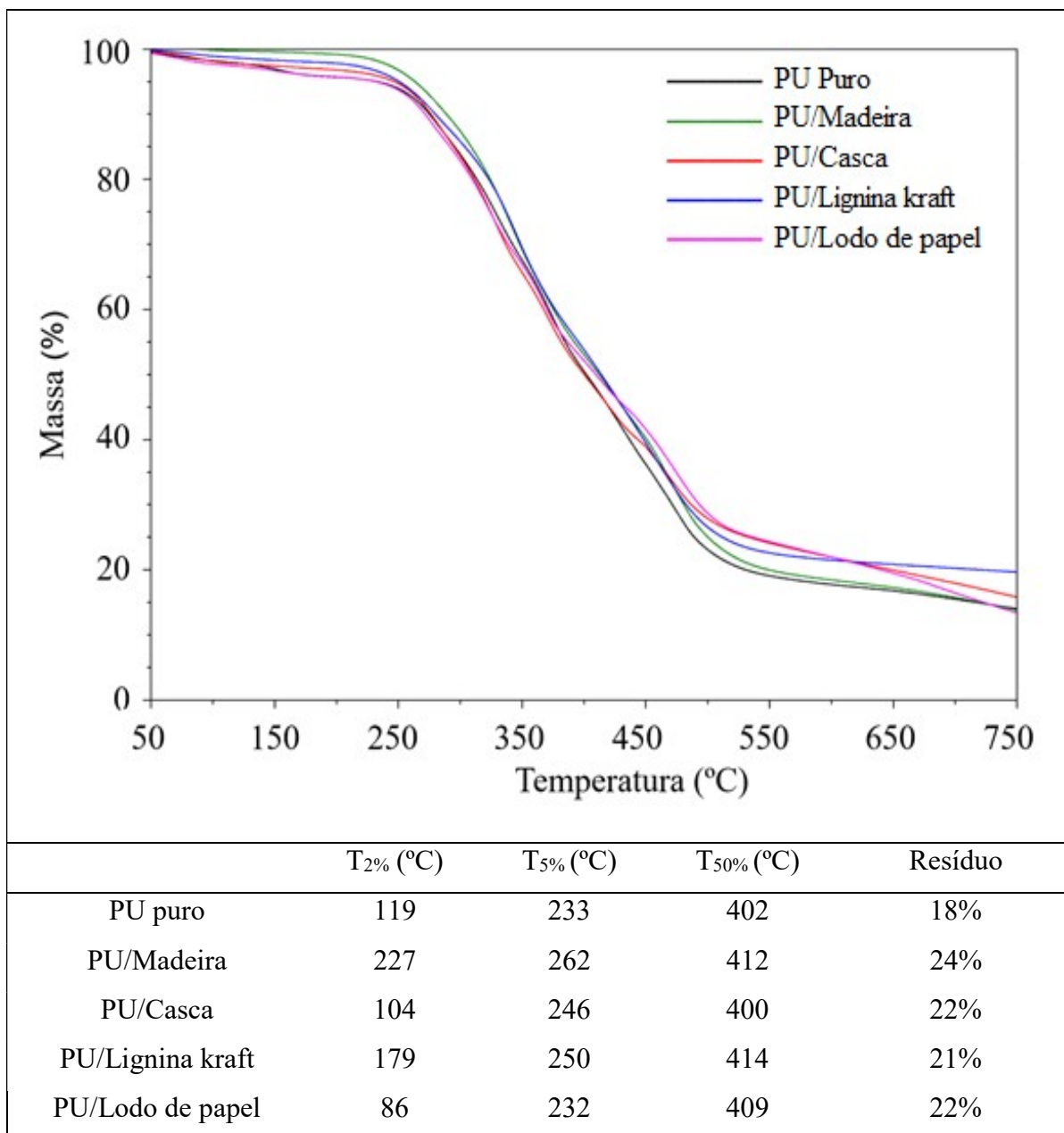


Figura 5.15 – Termogramas, temperaturas referentes aos principais eventos térmicos e teor de resíduos das espumas rígidas.

A maior estabilidade térmica das espumas com madeira e lignina kraft podem ainda ser confirmadas com os dados referentes a T_{50%} (em uma faixa entre 400-415 °C), os quais estão relacionados à decomposição estrutural de cadeias orgânicas, principalmente regidas pelo mecanismo de clivagem de grupamentos de ureia (YUAN et al., 2009; GU e SAIN, 2013). Essas espumas carregadas mostraram um acréscimo maior que 12% nos níveis de T_{50%} comparadas ao PU puro, o que sugere ainda maior rigidez molecular. O lodo de papel também promoveu uma maior estabilidade térmica ao PU puro, o que sugere que a geração de copolímero tem um significativo efeito na estabilidade da carga a essa temperatura,

provavelmente devido à decomposição de domínios cristalinos pertencentes à celulose e às hemiceluloses.

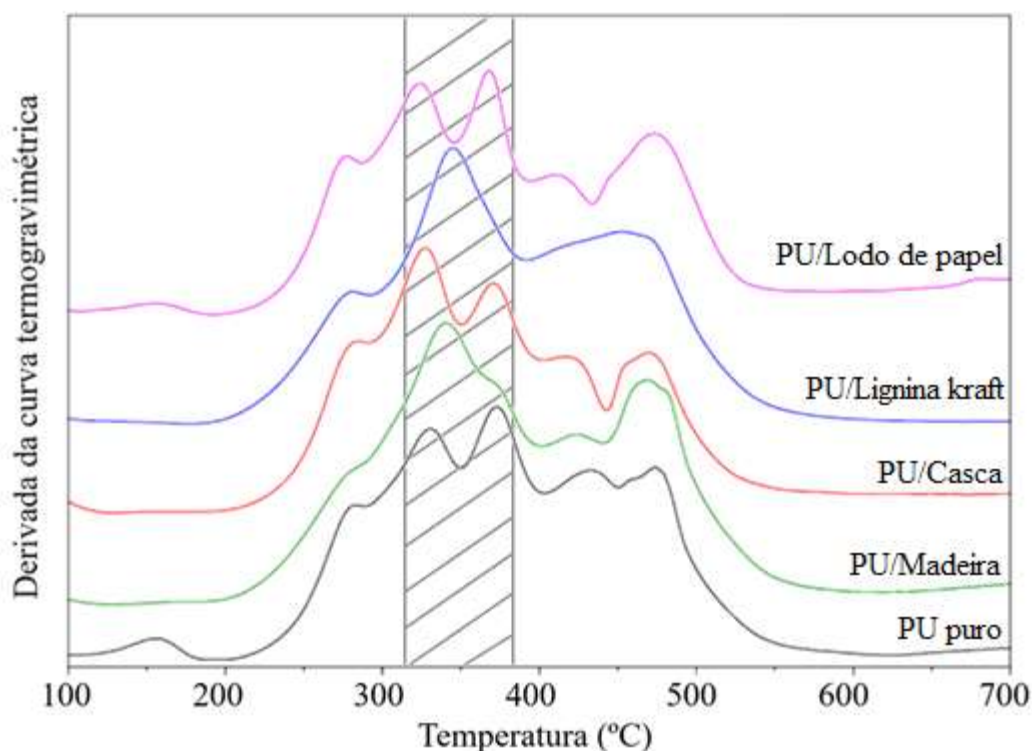


Figura 5.16 – Funções derivadas das curvas termogravimétricas das espumas rígidas.

Os resultados de TG indicam também que não é possível estimar a estabilidade térmica das espumas carregadas com base somente na estabilidade térmica das fases isoladas, ou seja, os resultados de TG das cargas e do PU puro não são suficientes para a determinação do comportamento térmico das espumas carregadas pela lei das misturas. Uma análoga conclusão foi reportada para termoplásticos reforçados com pó de madeira, tais como o polietileno e o polipropileno (POLETTO et al., 2012a). Somente a espuma carregada de casca não obteve incremento em estabilidade térmica na comparação com o PU puro, o que está relacionado a sua baixa estabilidade térmica (i.e. alto teor de matéria volátil) e baixa reatividade no sistema PU. Todas as espumas carregadas apresentaram níveis de resíduo ao menos 6% maiores que o PU puro, similar ao que já foi reportado na literatura (GU et al., 2013; GU e SAIN, 2013), e justificado pelo teor de cinzas referentes às cargas. Contudo, embora o lodo de papel tenha apresentado o maior teor de cinzas dentre as cargas florestais, quando incorporada à espuma PU, essa diferença se aproximou de 2%, dificultando sua detecção por análise TG.

A Figura 5.17 (a-b) mostra as curvas DSC para os dois aquecimentos, além dos valores de T_g . Todas as espumas produziram curvas DSC com formatos similares, o que indica uma

similar estrutura química no tocante às principais macromoléculas (BRYSKIEWICZ et al., 2016). A T_g das espumas carregadas foi alterada para valores sensivelmente menores comparados ao PU puro, especialmente para espumas incorporadas com casca e lodo de papel, o que foi referido na literatura como indicador de mudanças em relação à separação entre as fases (ZIELENIEWSKA et al., 2016) e às propriedades de amortecimento (GU et al., 2013).

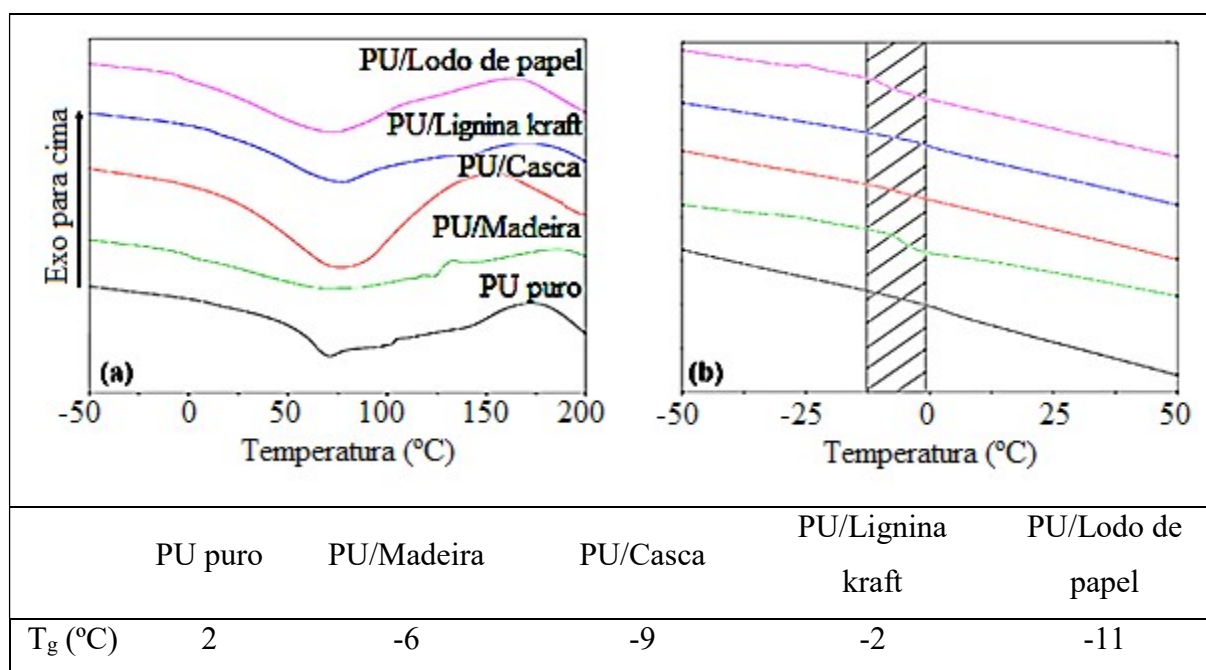


Figura 5.17 – Curvas DSC referentes ao primeiro (a) e segundo (b) aquecimentos, e T_g 's das espumas rígidas.

As espumas enchidas com madeira e lignina kraft apresentaram valores próximos ao PU puro, assim como também daqueles publicados na literatura para espumas rígidas (BRYSKIEWICZ et al., 2016), o que sugere que a presença dessas cargas causou diminuição dos valores de T_g , porém ligações cruzadas com as mesmas podem ter causado um efeito contrário. O formato da curva aparece modificado entre 100-150 °C para o PU puro e as espumas carregadas com madeira e lignina kraft (Figura 5.17 (a)) e levando em conta que essa característica desaparece durante o segundo aquecimento (Figura 5.17 (b)), é possível atribuir tal resultado à liberação de gases trancados na estrutura celular ou à volatilização de alguns extrativos orgânicos provenientes dessas cargas.

Durante os testes de estabilidade dimensional (duas semanas a 70 °C), todas as espumas sofreram perdas de massa abaixo de 6%, o que indica que as condições ajustadas no presente estudo foram adequadas para inferir o limite tempo-temperatura no qual as espumas podem ser aplicadas aproximadamente sem perdas de propriedades (CHATTOPADHYAY e WEBSTER,

2009). O PU puro e as espumas carregadas mostraram cinéticas de expansibilidade similares se comparadas entre si (Figura 5.18(a-c)), com uma significativa expansão na primeira semana, seguida de gradual estabilização (pequeno acréscimo em alguns casos). Os poros celulares apresentaram maior deformação perpendicularmente à direção de expansão (α_w) do que em paralelo a mesma (α_i), o que pode ser atribuído ao maior volume de parede celular na direção perpendicular relacionada ao caráter anisotrópico, anteriormente abordado neste trabalho.

De acordo com a Figura 5.18(c), o PU puro e as espumas adicionadas de madeira e lignina kraft apresentaram menores valores médios finais de expansibilidade com α_v 's iguais a $7,41 \pm 1,14\%$, $8,61 \pm 1,06\%$ e $10,04 \pm 1,28\%$, respectivamente. Isso é provavelmente devido ao maior grau de formação de ligações cruzadas atribuído às espumas de madeira e lignina kraft. Isso ainda explica o motivo pelo qual o pó de madeira e as partículas de lignina geraram espumas com níveis similares de estabilidade dimensional comparadas ao PU puro, embora tais compósitos não tenham promovido um reforço do ponto de vista mecânico (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014). As diferenças de α_v entre o PU puro e as espumas carregadas foram estatisticamente significativas ($F = 16,27$; $p < 0,01$), e as espumas com casca e lodo de papel apresentaram maiores valores, iguais a $19,01 \pm 1,10\%$ e $23,76 \pm 4,27\%$, respectivamente.

O PU puro e aquelas carregadas de madeira e lignina kraft não apresentaram qualquer distorção notável na primeira semana de exposição ao calor, como exemplificado na Figura 5.19(a). Por outro lado, a espuma enchida com casca mostrou encanoamento e encurvamento (Figura 5.19 (b)), os quais evoluíram para um aspecto torcido (Figura 5.19(c)). Já a espuma com lodo de papel desenvolveu encanoamento ao longo do ensaio (Figura 5.19(d)), que permaneceu até seu fim (Figura 5.19(e)). Essas distorções podem ser causadas pela maior quantidade de cargas posicionadas externamente à parede celular do polímero e a menor taxa de formação de grupos uretânicos, que levaram a uma maior mobilidade da cadeia, conforme comentários anteriores.

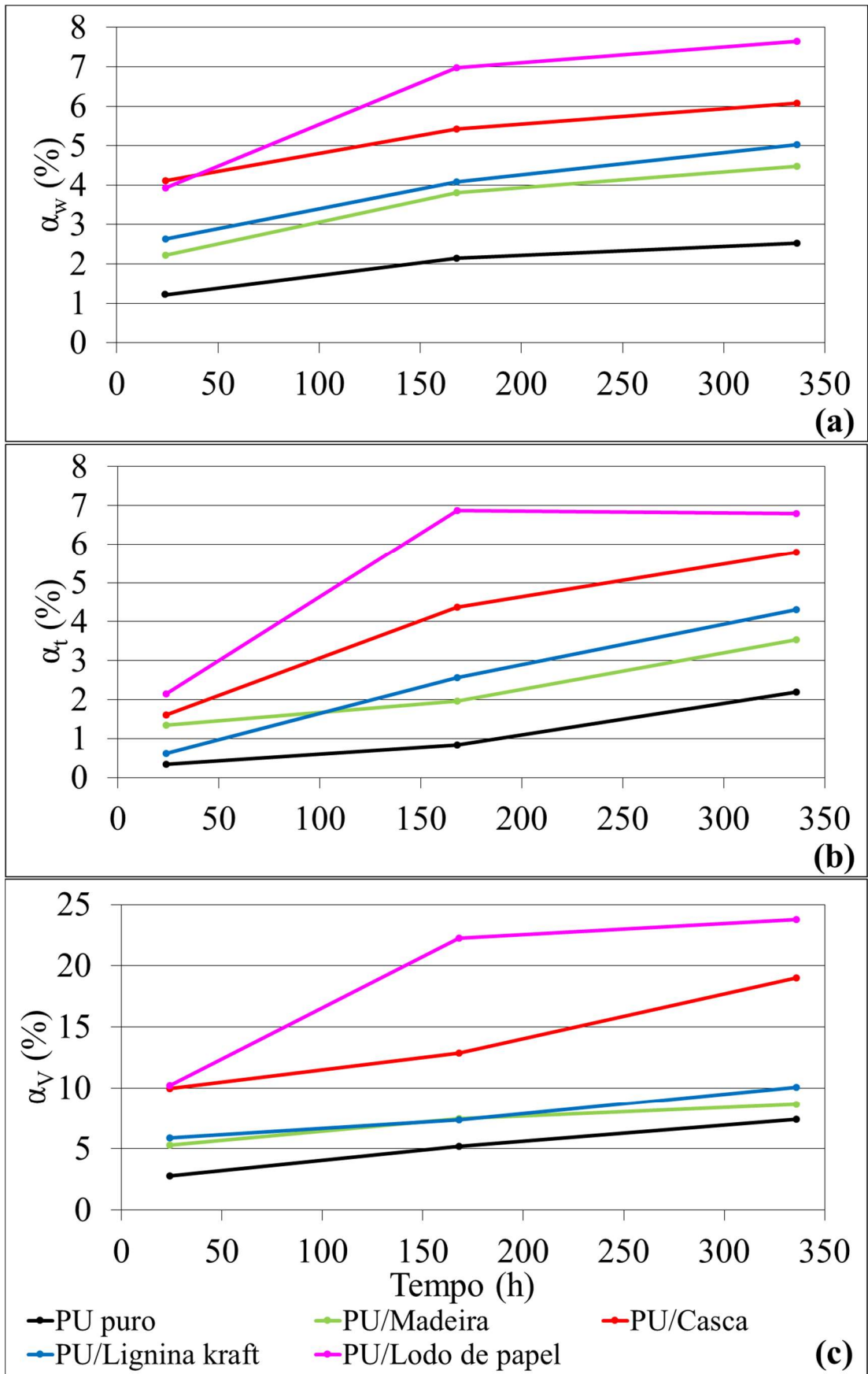


Figura 5.18 – Evolução da expansibilidade das espumas rígidas.

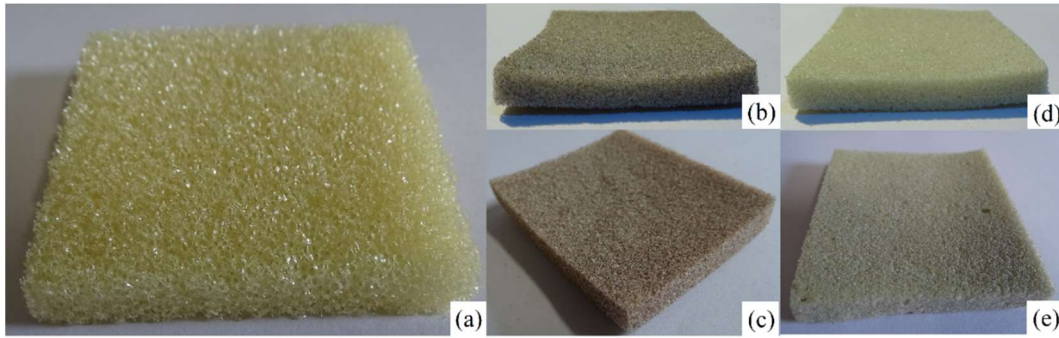


Figura 5.19 – Fotos ilustrativas do aspecto final do PU puro (a) e das espumas incorporadas com casca (b-c) e lodo de papel (d-e) após os ensaios de estabilidade dimensional.

As espumas carregadas de lodo de papel e lignina kraft apresentaram as menores condutividades térmicas (Figura 5.20), ou seja, as menores células dessas espumas carregadas (i.e. maior densidade aparente) não promoveram um fluxo de calor significativamente maior. Além disso, as cargas provavelmente bloquearam a transferência de energia, atuando como barreiras de difusão (SEPTEVANI et al., 2017), o que provavelmente atenuou a radiação térmica por meio de processos de espalhamento e absorção. As mudanças de condutividade térmica podem ainda ser atribuídas a mudanças no formato e tamanho das células, e ao teor de células fechadas (ARDUINI-SCHUSTER et al., 2015), os quais, em geral, foram modificados pela incorporação de cargas. Outro possível mecanismo está relacionado às diferentes polaridades relativas à carga e ao polímero, as quais levam a uma interface enfraquecida permeada por micro-poros capazes de encapsular gás de expansão, especialmente em se tratando de cargas com compatibilidade limitada (KIM e PAL, 2011).

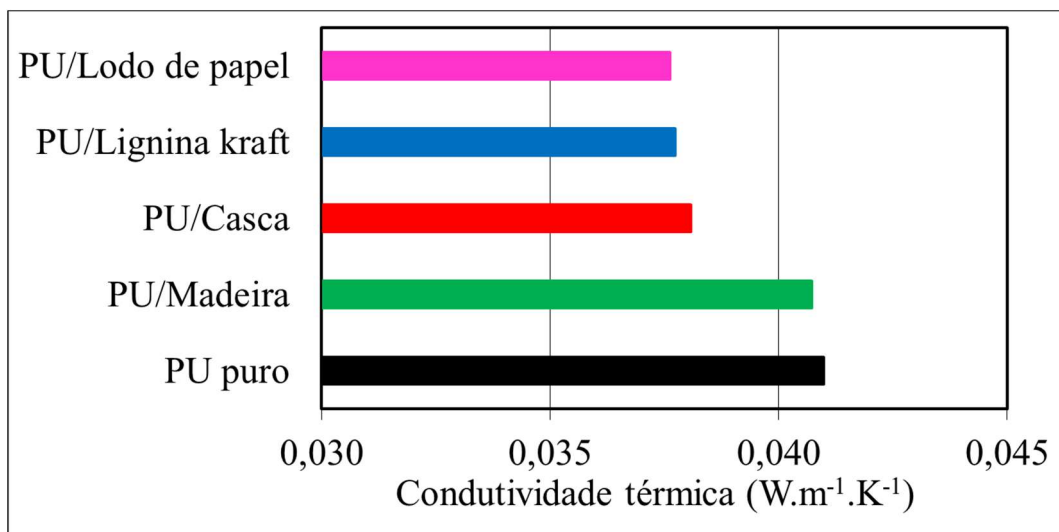


Figura 5.20 – Condutividade térmica das espumas rígidas.

O PU puro apresentou a maior condutividade térmica, seguida de perto pela espuma carregada de madeira, o que sugere que as ligações uretânicas podem aumentar a condutividade térmica, embora as diferenças verificadas sejam sempre menores que 9%. Contudo, é preciso levar em conta que o gás de expansão é o principal responsável pelas propriedades de isolamento em espumas baseadas no PU, uma vez que o CO₂ representa mais que 95% de seu volume total e possui uma baixa condutividade térmica (aproximadamente 0.015 W.m⁻¹.K⁻¹), duas vezes menor que a da espuma PU. Nada obstante, todas as espumas PU em estudo mostraram condutividades térmicas ao menos 6 vezes menores do que o valor máximo requerido de 0,257 W.m⁻¹.K⁻¹ para espumas estruturais designadas a compor chapas de isolamento em núcleos de painéis leves (ASTM E1730).

Quanto aos níveis de LOI mostrados na Figura 5.21, somente a espuma enchida com lodo de papel apresentou um ganho considerável em relação ao PU puro, indicando um acréscimo em sua resistência ao fogo. As demais espumas carregadas apresentaram maiores níveis de flamabilidade, conforme esperado, uma vez que as cargas contêm uma substancial disponibilidade de oxigênio em sua estrutura molecular, além de proporcionarem à formação de espumas com maiores teores de células abertas, o que em tese facilita o fluxo de ar por meio dos microporos. As espumas carregadas também apresentaram menores células, o que significa um maior volume de polímero passível de ser incinerado. Ainda assim, a presença de cinzas, especialmente no caso da espuma com lodo de papel, pode ter ocasionado um mecanismo contrário, pela formação de camada externa que impede parcialmente a transferência de calor e o espalhamento das chamas, protegendo as camadas inferiores da queima continuada.

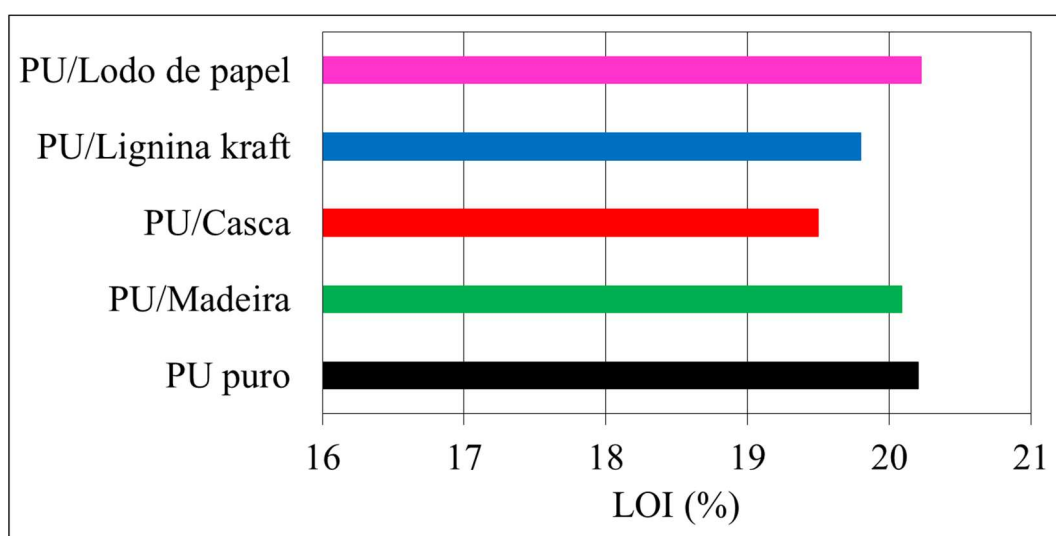


Figura 5.21 – Índices limite de oxigênio (LOI) das espumas rígidas.

5.5 Parâmetros óticos das cargas e das espumas rígidas

Na Figura 5.22 são apresentados os resultados óticos das cargas florestais em forma de pastilhas. A madeira foi a carga mais clara ($>L^*$) e mais amarelada ($>b^*$), diferentemente da lignina kraft, com sua coloração mais escura ($<L^*$) e pouco voltada aos tons coloridos ($a^* \approx 0$ e $b^* \approx 0$). Conforme a literatura, a cor amarelada da madeira de pinus se deve à presença de químicos não-estruturais em certos extrativos orgânicos, tais como polifenóis, flavonoides, estilbenos, quinonas, entre outros (MATTOS et al., 2016). Entretanto, mesmo dentro de uma mesma espécie florestal, a cor da madeira pode variar, dependendo da idade, condições de desenvolvimento da árvore e algumas propriedades físicas (HON, 2001). Todavia, ainda é possível atribuir variações colorimétricas a uma mesma árvore, a depender da posição radial ou axial da amostragem ao longo do tronco (HON, 2001).

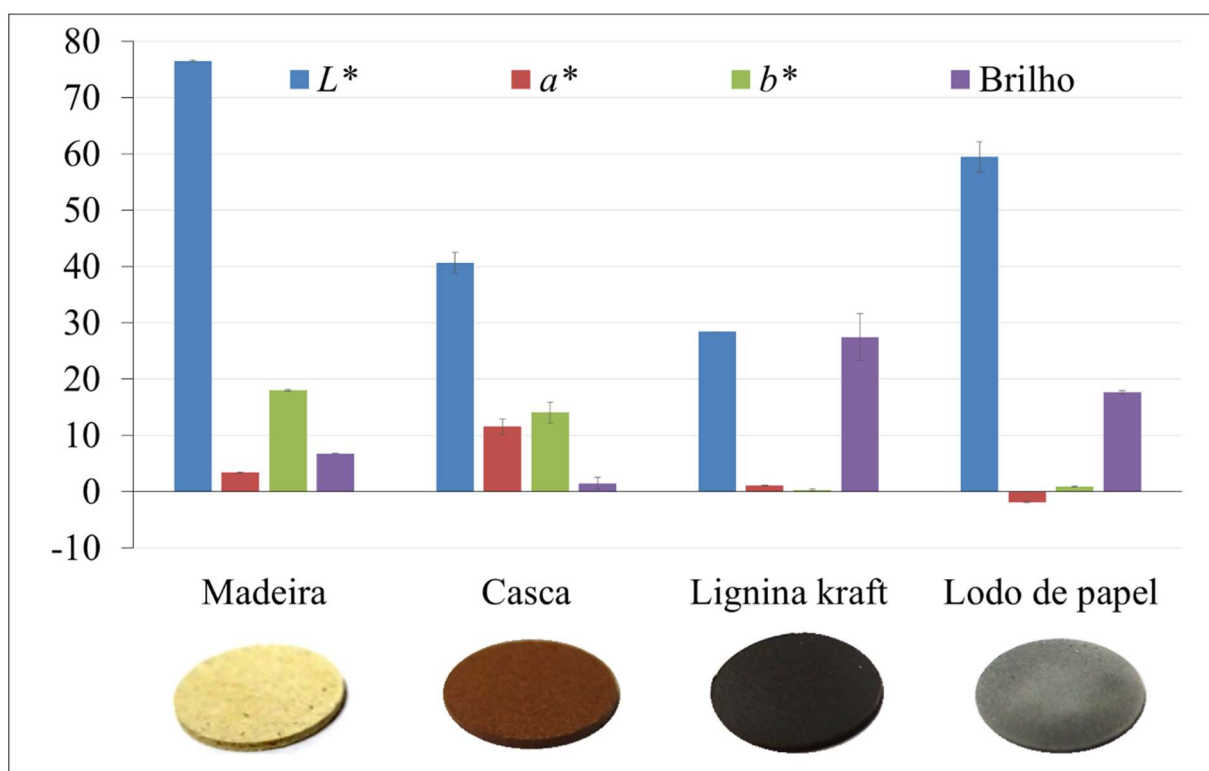


Figura 5.22 – Propriedades óticas das cargas de base florestal e suas respectivas fotografias.

Quanto à lignina kraft, pode-se dizer que a macromolécula da lignina é conhecida por suas múltiplas ligações cruzadas, que quando impactadas por fótons, mudam de estado quântico pela transferência de energia ocasionada pela vibração molecular. Esse mecanismo causa a

irradiação de ondas eletromagnéticas com baixos comprimentos e, conseqüentemente, a percepção de uma coloração mais escurecida.

Para a pastilha de casca, sua cor marrom foi sinalizada por tons mais avermelhados ($>a^*$), enquanto o lodo de papel apresentou um nível negativo de a^* , embora muito próximo de 0, o que explica essa carga não apresentar tons esverdeados evidentes. Em relação à casca, sua cor se deveu ao alto conteúdo de lignina presente em sua constituição (Figura 5.1), embora tal essência florestal seja condicionada às mesmas fontes de variação de cor referidas para a madeira. Em árvores de pinus, por exemplo, a casca é espessa, escura e profundamente fissurada em posições próximas ao solo, comportamento que vai gradativamente mudando em direção à copa da árvore. Por fim, a cor acinzentada do lodo de papel pode ser atribuída a óxidos presentes em sua constituição, os quais são igualmente caracterizados pelos tons de cinza, por vezes mais claros ou mais escuros, casos dos óxidos de cálcio e de alumínio, respectivamente.

Quanto ao brilho, a lignina kraft apresentou o maior nível, seguida pelo lodo de papel, ambas com níveis significativamente maiores que as demais cargas. De fato, alguns autores reportaram que a presença de lignina aporta maiores níveis de brilho devido ao seu conteúdo de formaldeídos e à certos grupos fenólicos (LORA, 2016). Em relação ao lodo de papel, é conhecido que uso de alguns dos óxidos presentes em sua composição como pigmentos para polímeros, de modo que provavelmente os óxidos baseados no cálcio e no alumínio condicionaram o brilho nesse caso.

De um modo geral, para as espumas rígidas de PU, a face paralela à direção de expansão mostra uma cor mais clara ($>L^*$) com tons mais aproximados do cinza ($<a^*$ e $<b^*$) na comparação com a seção transversal (Figura 5.23 (a-c)). Tal comportamento está provavelmente relacionado ao efeito da anisotropia celular, pois conforme discussão anterior da Figura 5.8, a seção paralela à expansão exhibe células maiores em formato aproximadamente elíptico e, por esse motivo, uma menor quantidade de polímero sólido, capaz de refletir luz em baixos comprimentos de onda.

Quanto às espumas carregadas, houve incrementos nos tons naturalmente claros do PU expandido mediante a incorporação da madeira e do lodo de papel, indicados pelos níveis de L^* 24,3% e 28,6% maiores que o do PU puro, respectivamente. Essas espumas carregadas, apresentaram também os níveis mais baixos de a^* , indicando uma semelhança dos efeitos causados por madeira e lodo de papel na cor das espumas. Por outro lado, as espumas incorporadas com casca e lignina kraft apresentaram tons mais intensos voltados ao vermelho ($>a^*$) e menos elevados de amarelo ($<b^*$), diferentemente do que foi verificado na análise dessas cargas isoladas e, portanto, a lignina parece ter perdido sua estabilidade colorimétrica no

sistema PU, talvez reagindo com o isocianato, pois os grupos anteriormente referidos como responsáveis pela cor na lignina são afins aos grupos NCO. Além disso, a lignina kraft apresentou um bom nível de compatibilidade com o PU (indicado nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14) e sua espuma originou um padrão colorimétrico significativamente mais escuro que o PU puro, o que pode ser esteticamente favorável para certas aplicações (MATTOS et al., 2016).

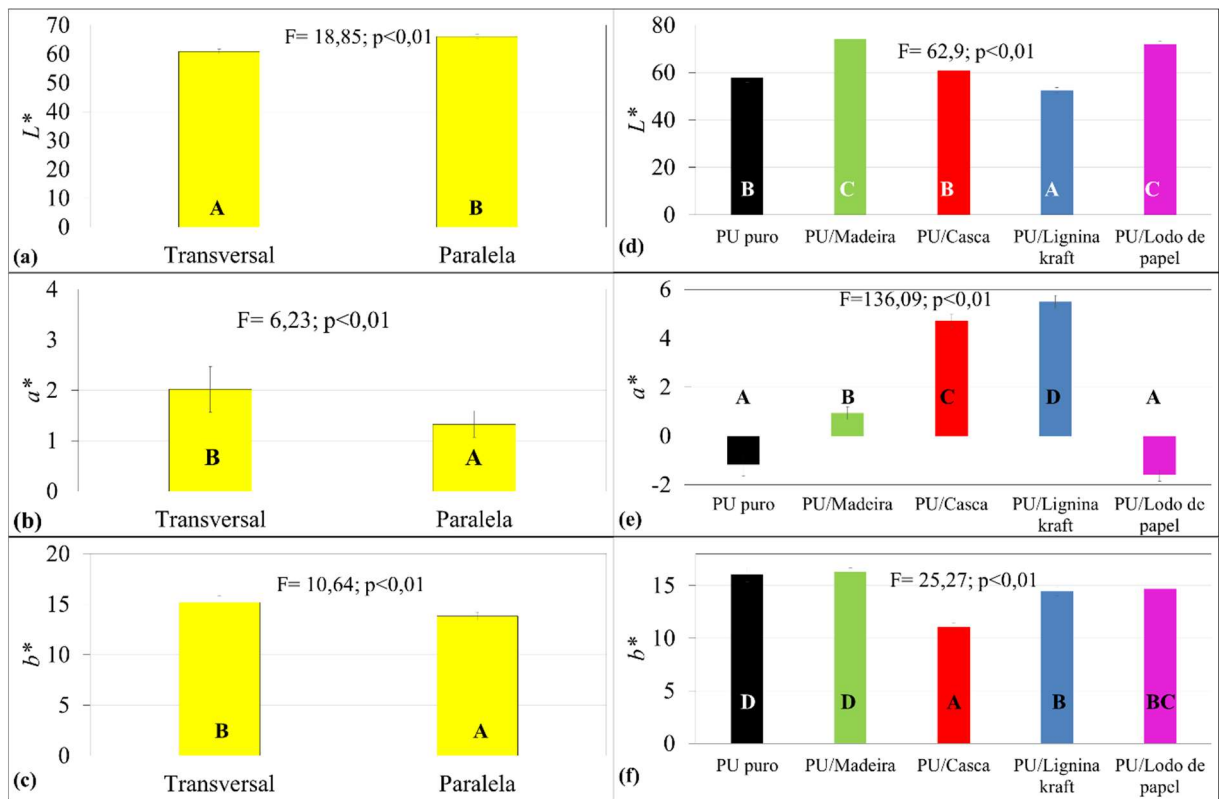


Figura 5.23 – Parâmetros colorimétricos das espumas rígidas de acordo com as faces relativas à direção de expansão (a-c) e o tipo de carga (d-f).

Quanto aos níveis de brilho (Figura 5.24), verificou-se que a face paralela apresentou um brilho 78% maior que a face transversal. Comparadas ao PU puro, todas as espumas carregadas apresentaram níveis de brilho mais intensos, no mínimo 73% maior no caso da espuma PU carregada com lignina kraft. Assim como as espumas mais escuras, as espumas mais brilhosas possuem maior valor do ponto de vista estético. Em seu estudo, Zhang et al., (2012) reportaram que em 1% ocorreu o teor de carga de saturação do brilho em espumas com nanofibras.

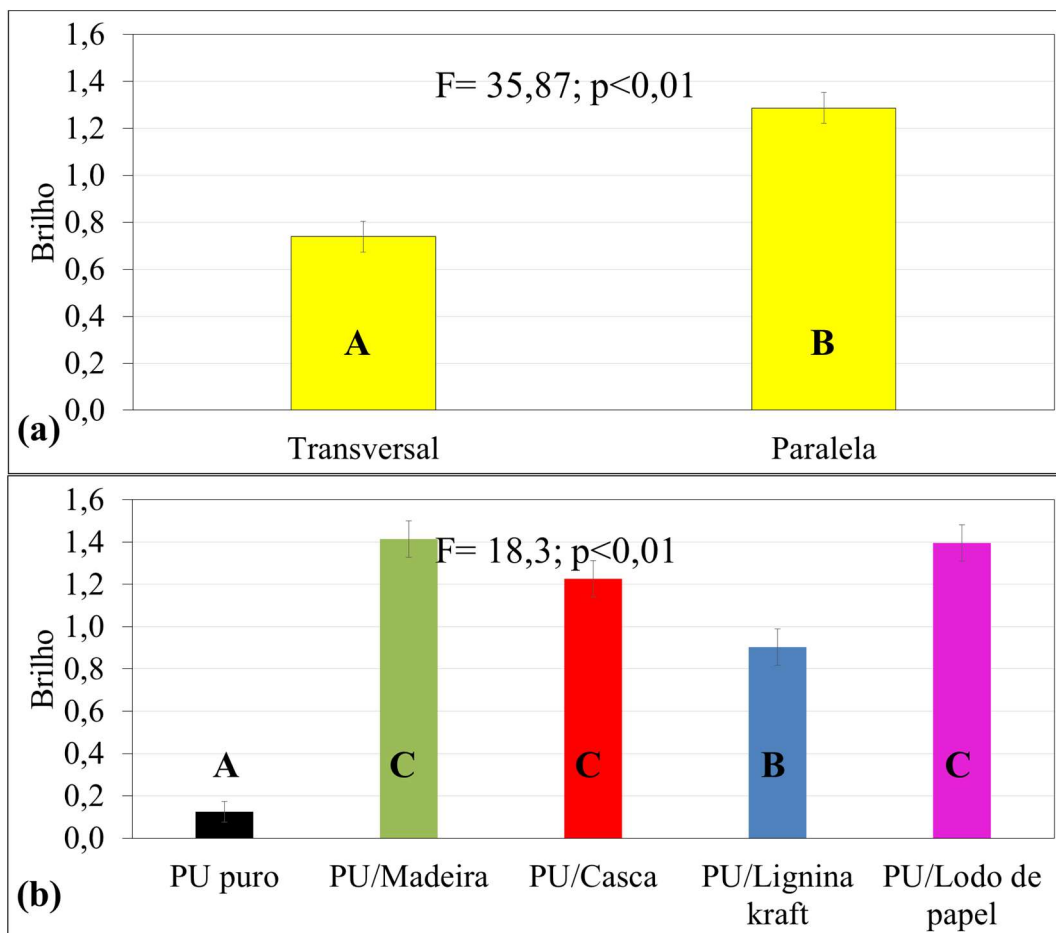


Figura 5.24 – Brilho das espumas rígidas de acordo com das faces relativas à direção de expansão (a) e o tipo de carga (b).

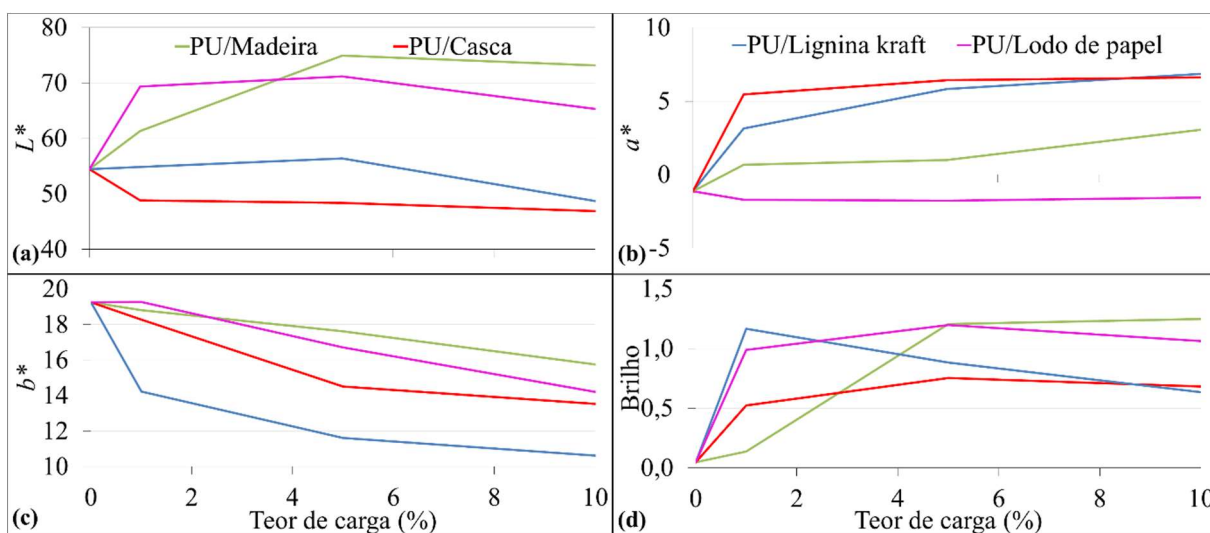


Figura 5.25 – Evolução dos parâmetros colorimétricos (a-c) e brilho (d) em função do teor de carga.

Em observação dos parâmetros colorimétricos (Figura 5.25 (a-c)) e de brilho (Figura 5.25 (d)) para os diferentes teores de carga testados, verificaram-se variações, especialmente até um teor de 5%, o que se segue de uma estabilização dos níveis para as amostras incorporadas com 10% de carga, evidenciando semelhanças estéticas entre as estas. Tais resultados comprovam que as espumas carregadas se tornaram semelhantes às suas respectivas cargas, o que era possível verificar a olho nú.

Quando analisados em conjunto e comparativamente ao PU puro, esses parâmetros colorimétricos (L^* , a^* e b^*) originam níveis de ΔE maiores que 5 para todos os casos de espumas carregadas com teores de carga igual a 1%, o que significa uma mudança de cor apreciável a olho nú (HIKITA et al., 2001). Ainda na comparação entre PU puro e espumas carregadas, dessa vez com o advento do gráfico de cromaticidade (Figura 5.26), cada espuma carregada preparada com 10% de carga gerou um padrão colorimétrico diferente. Portanto, na concepção de produtos em espuma idealizados para cores claras, opacas, escuras e pálidas é possível empregar espumas incorporadas com madeira, casca, lignina kraft e lodo de papel, respectivamente. Por fim, o módulo dos vetores exibidos na Figura 5.26 permitem afirmar uma maior variação ocasionada pela incorporação da madeira e da lignina kraft em suas respectivas espumas, quando comparadas às outras duas cargas.

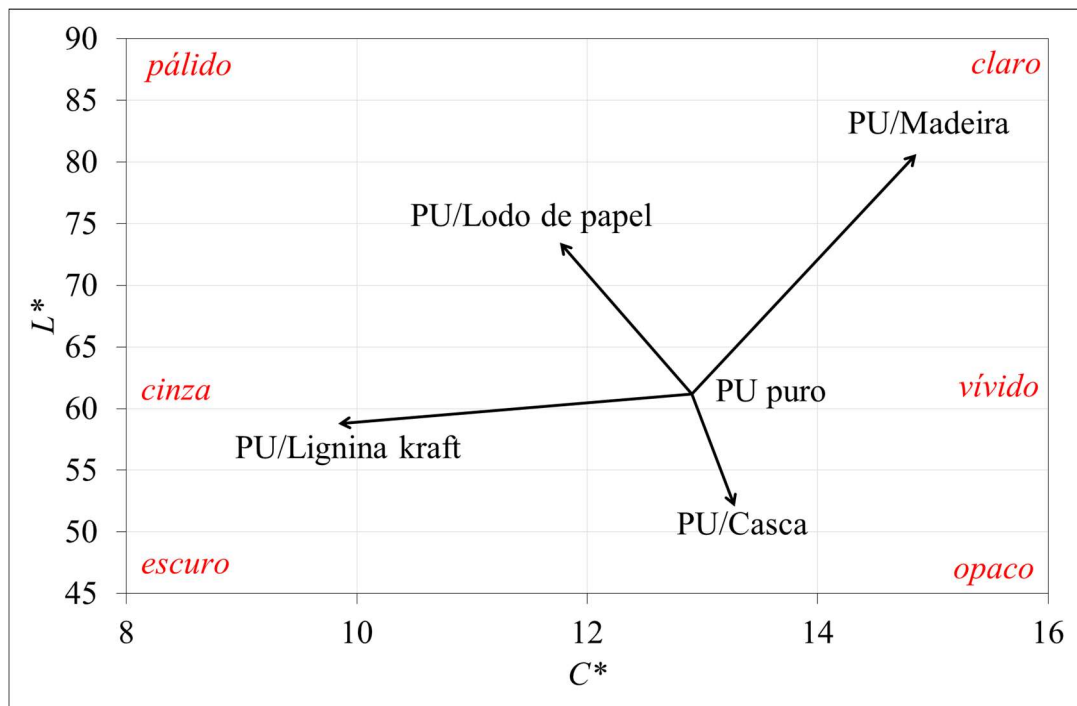


Figura 5.26 – Gráficos de cromaticidade das espumas carregadas rígidas em relação ao PU puro.

5.6. Resistência à fotodegradação das espumas rígidas

A Figura 5.27 mostra as faces paralelas do PU puro fotodegradado, as quais revelaram variações gradativas da cor que atingiram profundidades de cerca de 300 μm e 1200 μm (após 20 e 40 dias de exposição aos raios UV, respectivamente), isto é, modificação de aproximadamente meia ($1/2$) e uma camada de elementos celulares do PU puro, respectivamente. Em observação das fotografias relativas às espumas carregadas (não mostradas), as profundidades referentes às alterações óticas são semelhantes ao PU puro, evoluindo de 20 dias para um valor máximo próximo a 1000 μm após 40 dias.

Nas Figuras 5.28, 5.30, 5.32 e 5.34 verificam-se as evoluções dos parâmetros óticos ao longo do tempo de exposição aos raios UV para as espumas incorporadas com madeira, casca, lignina kraft e lodo de papel, respectivamente. Frisa-se também que esses dados aparecem, em todos os casos, comparados ao PU puro assinalado por uma linha preta. Aliadas a esses resultados, as fotografias dessas amostras são alternadamente apresentadas nas Figuras 5.29, 5.31, 5.33 e 5.35 para as espumas carregadas de madeira, casca, lignina kraft e lodo de papel, respectivamente.

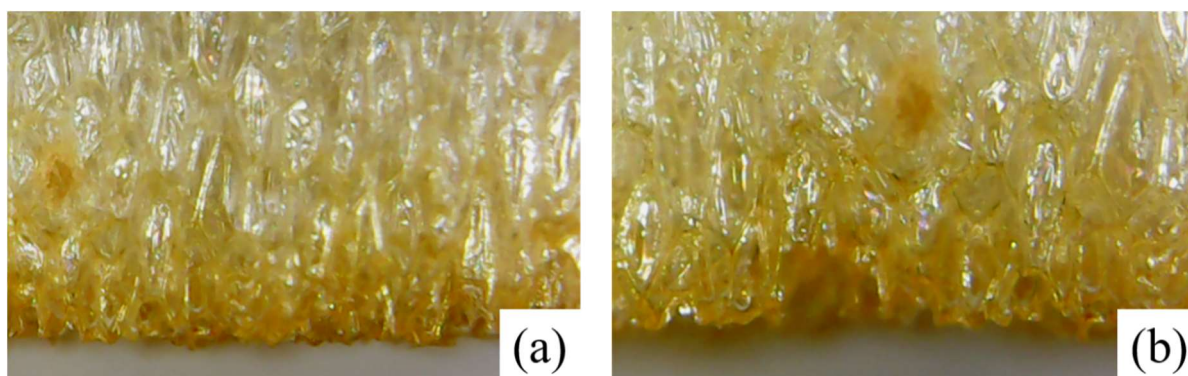


Figura 5.27 – Micrografias do PU puro degradado durante 20 (a) e 40 (b) dias de exposição à radiação UV.

Embora com diferentes padrões de cor se comparadas entre si, todas as espumas apresentaram fotodegradação similar, assim até os 20 dias de exposição houve perdas em termos de L^* e brilho, acompanhadas de ganhos em a^* e b^* , seguidos da estabilização dessas propriedades em 40 dias de exposição. O amarelo voltado aos tons alaranjados indicados de maneira notável nas fotografias acima é, portanto, explicado pelos aumentos nos pigmentos amarelados ($>a^*$) e avermelhados ($>b^*$). Além disso, é possível indicar a perda de brilho como principal depreciação do ponto de vista estético ocorrida em todas as espumas.

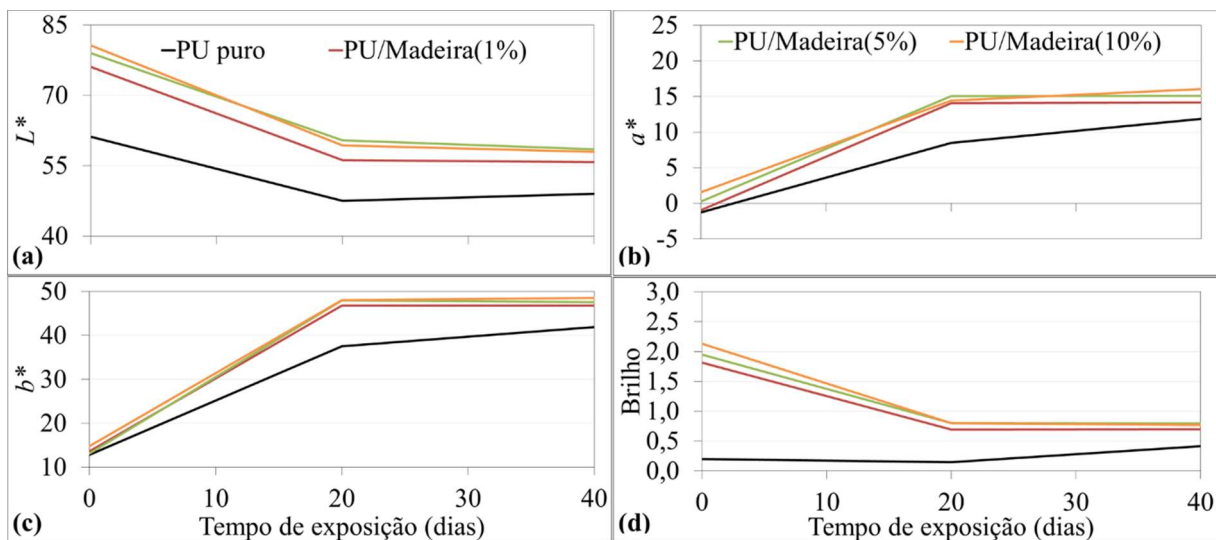


Figura 5.28 – Evolução das propriedades óticas das espumas rígidas incorporadas com madeira fotodegradadas.

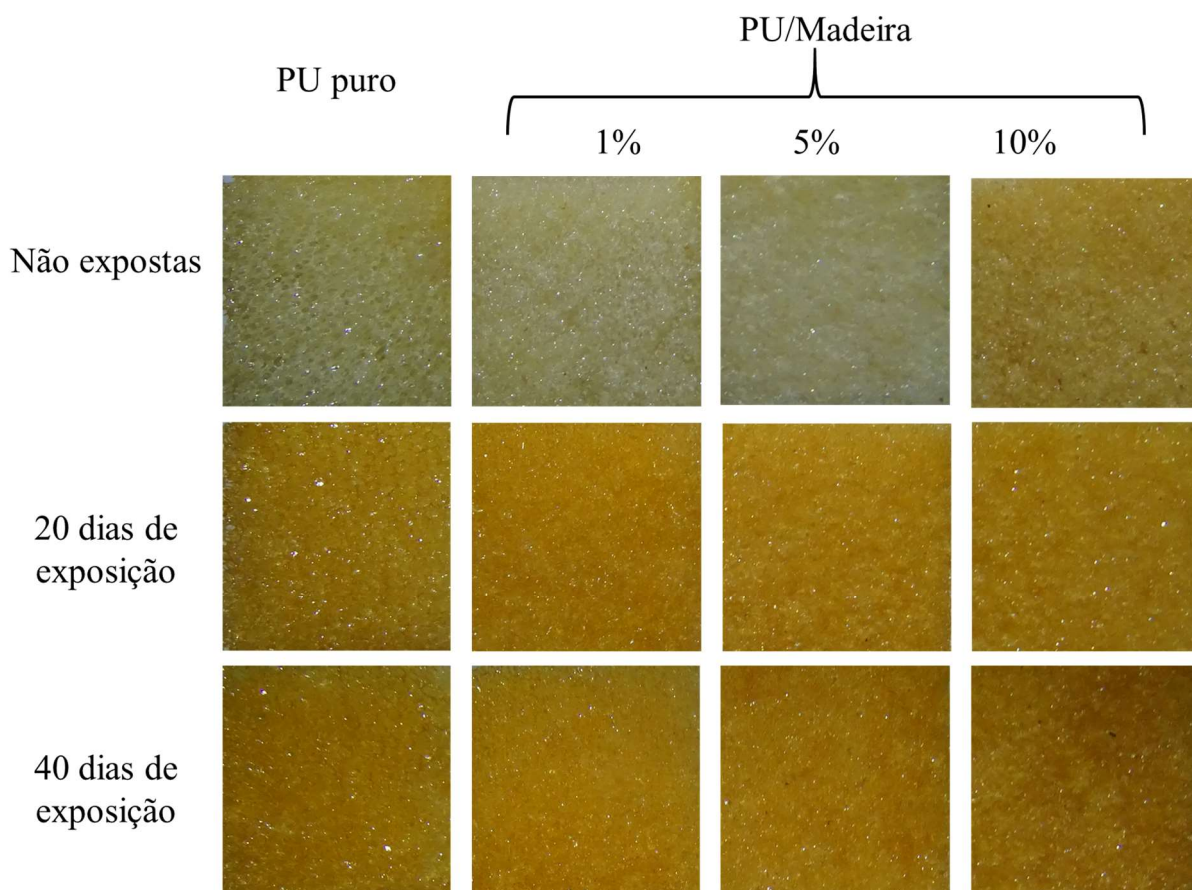


Figura 5.29 – Fotografias das espumas rígidas incorporadas com madeira comparativamente ao PU puro após 20 e 40 dias de exposição.

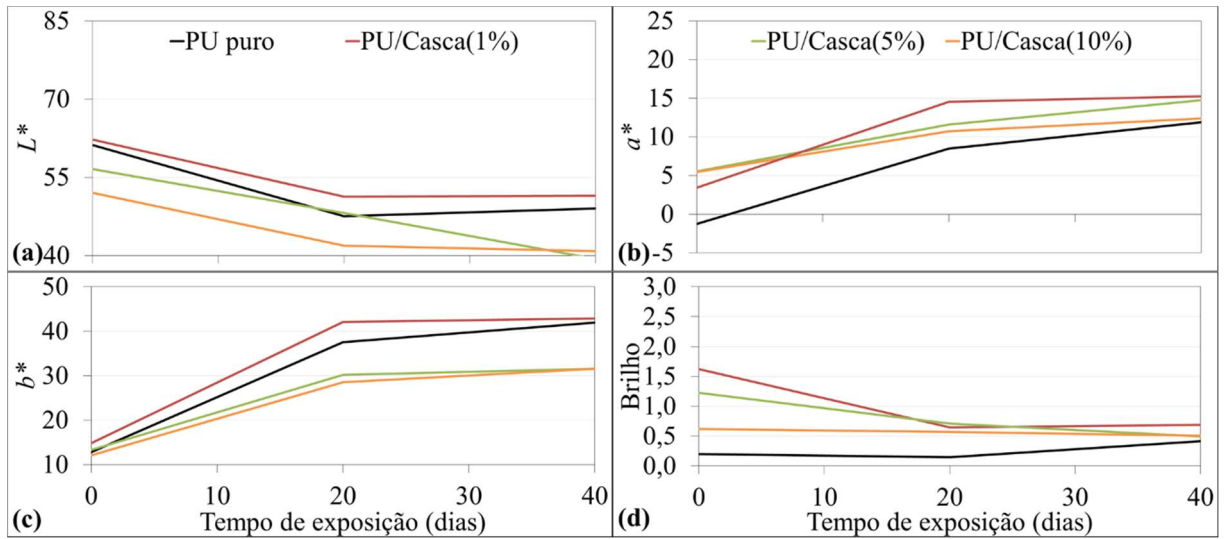


Figura 5.30 – Evolução das propriedades óticas das espumas rígidas incorporadas com casca fotodegradadas.

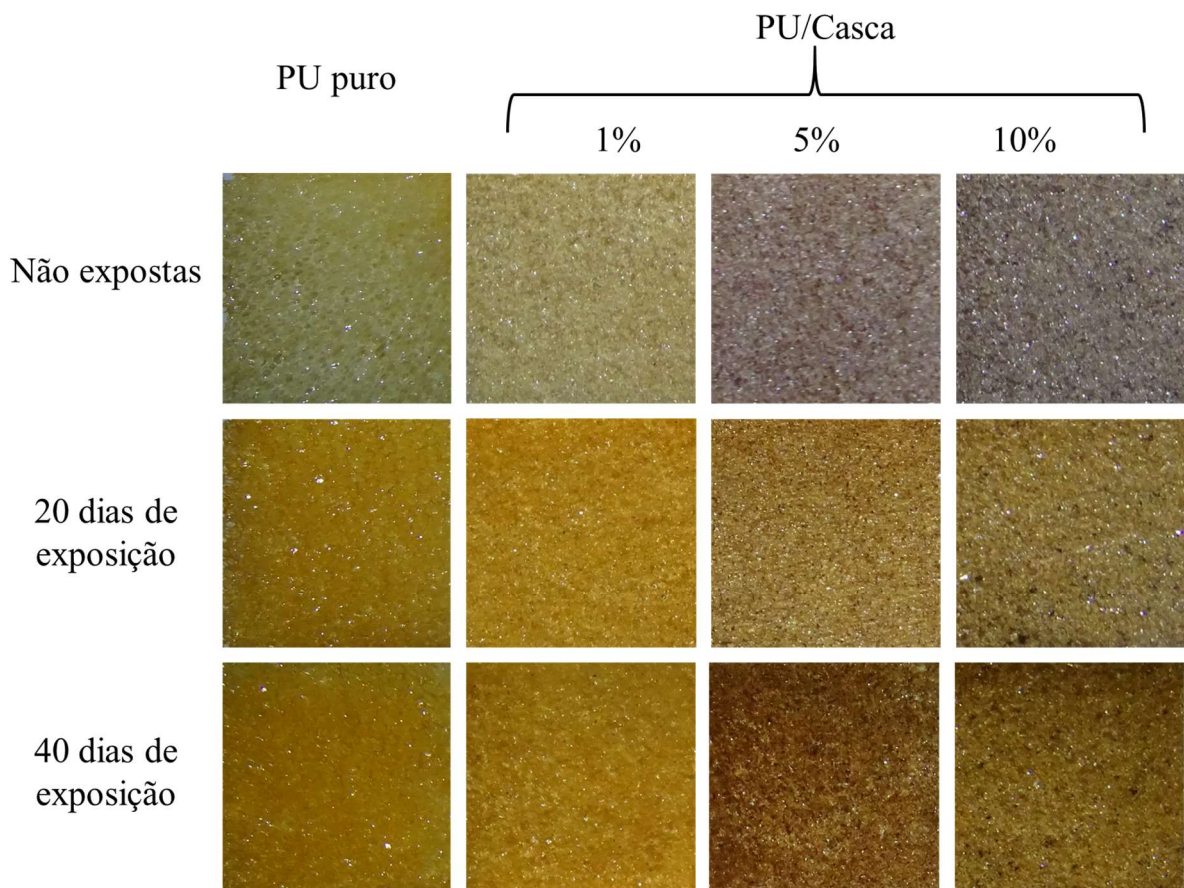


Figura 5.31 – Fotografias das espumas rígidas incorporadas com casca comparativamente ao PU puro após 20 e 40 dias de exposição.

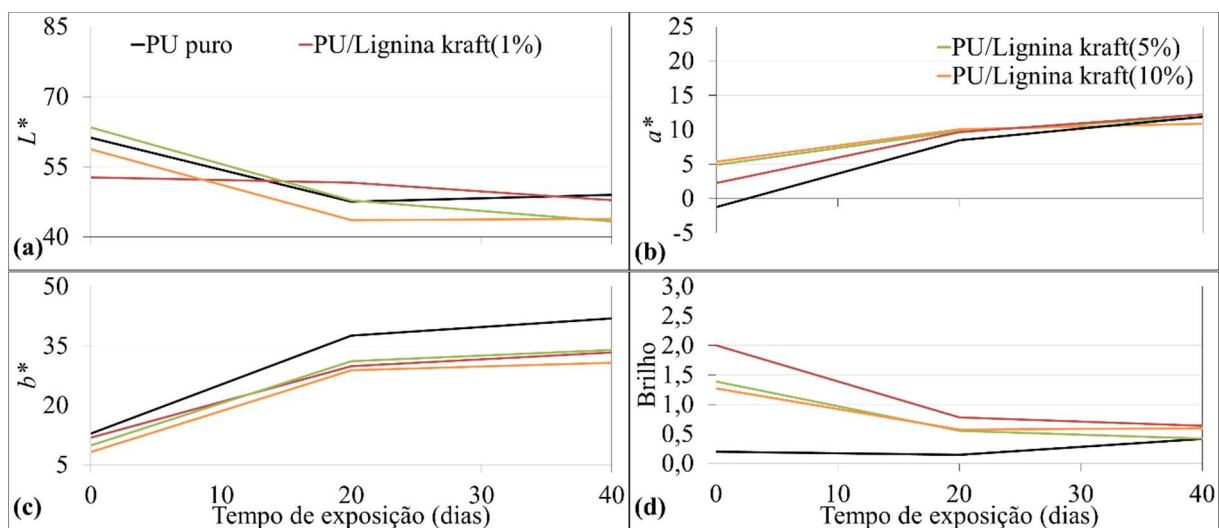


Figura 5.32 – Evolução das propriedades óticas das espumas rígidas incorporadas com lignina kraft fotodegradadas.

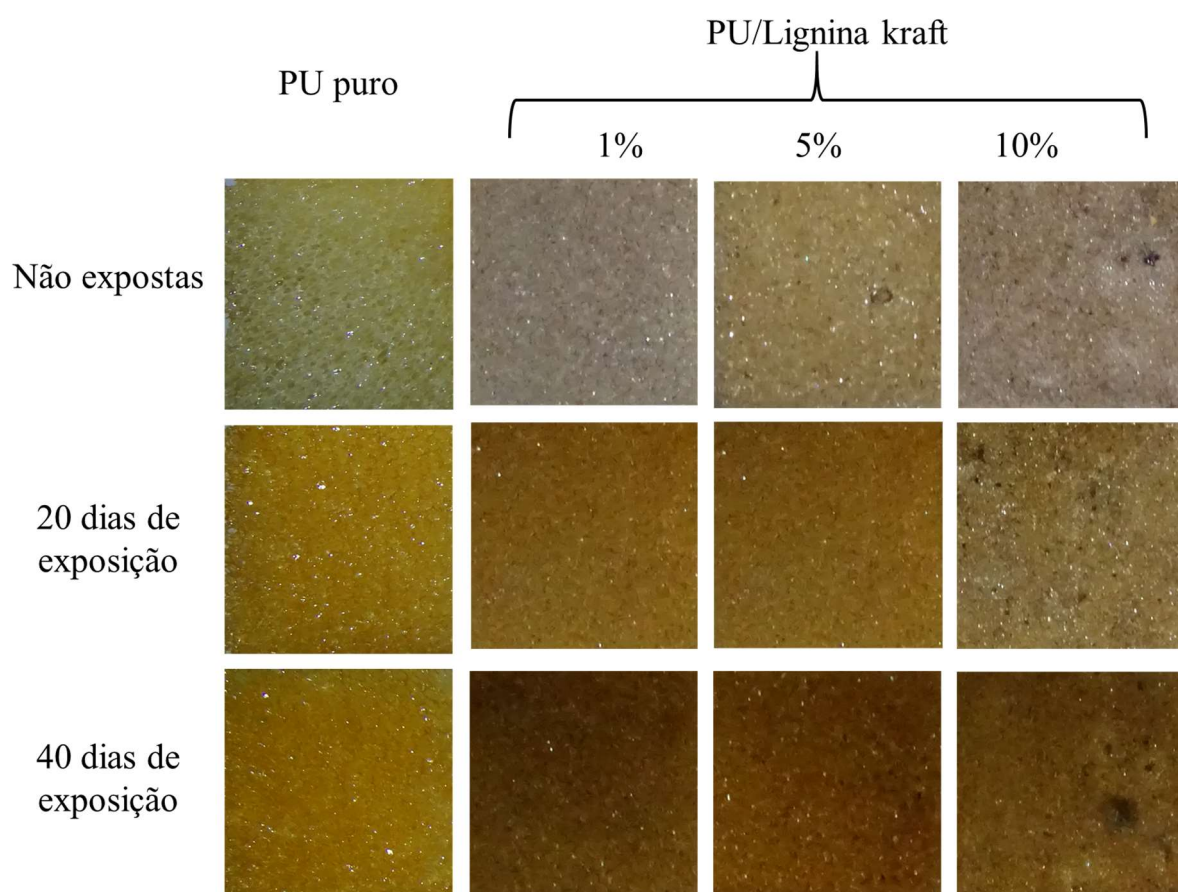


Figura 5.33 – Fotografias das espumas rígidas incorporadas com lignina kraft comparativamente ao PU puro comparativamente ao PU puro após 20 e 40 dias de exposição.

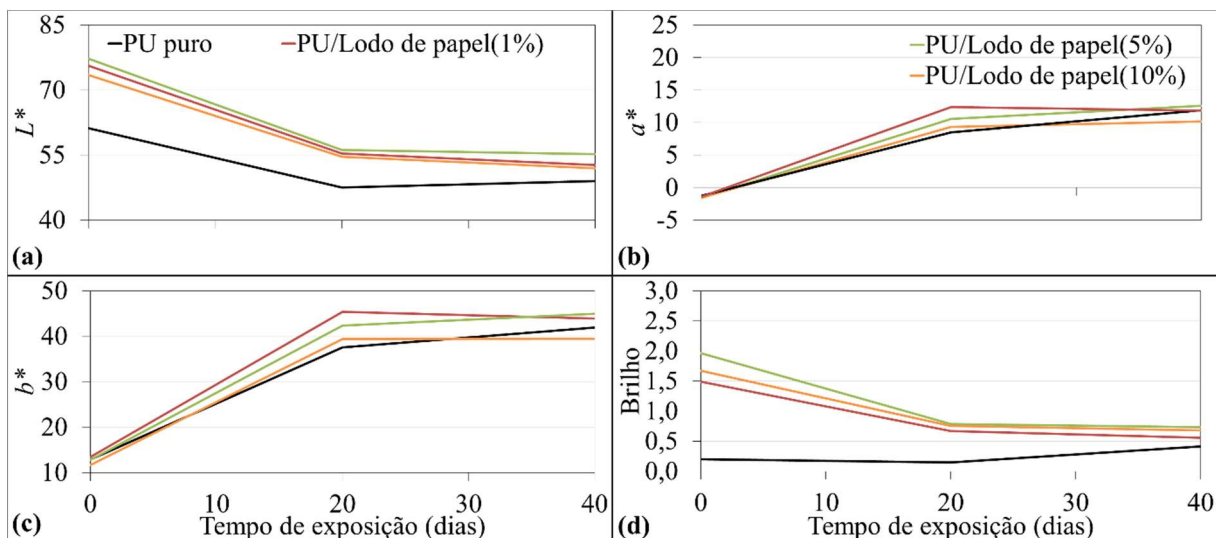


Figura 5.34 – Evolução das propriedades óticas das espumas rígidas incorporadas com lodo de papel fotodegradadas.

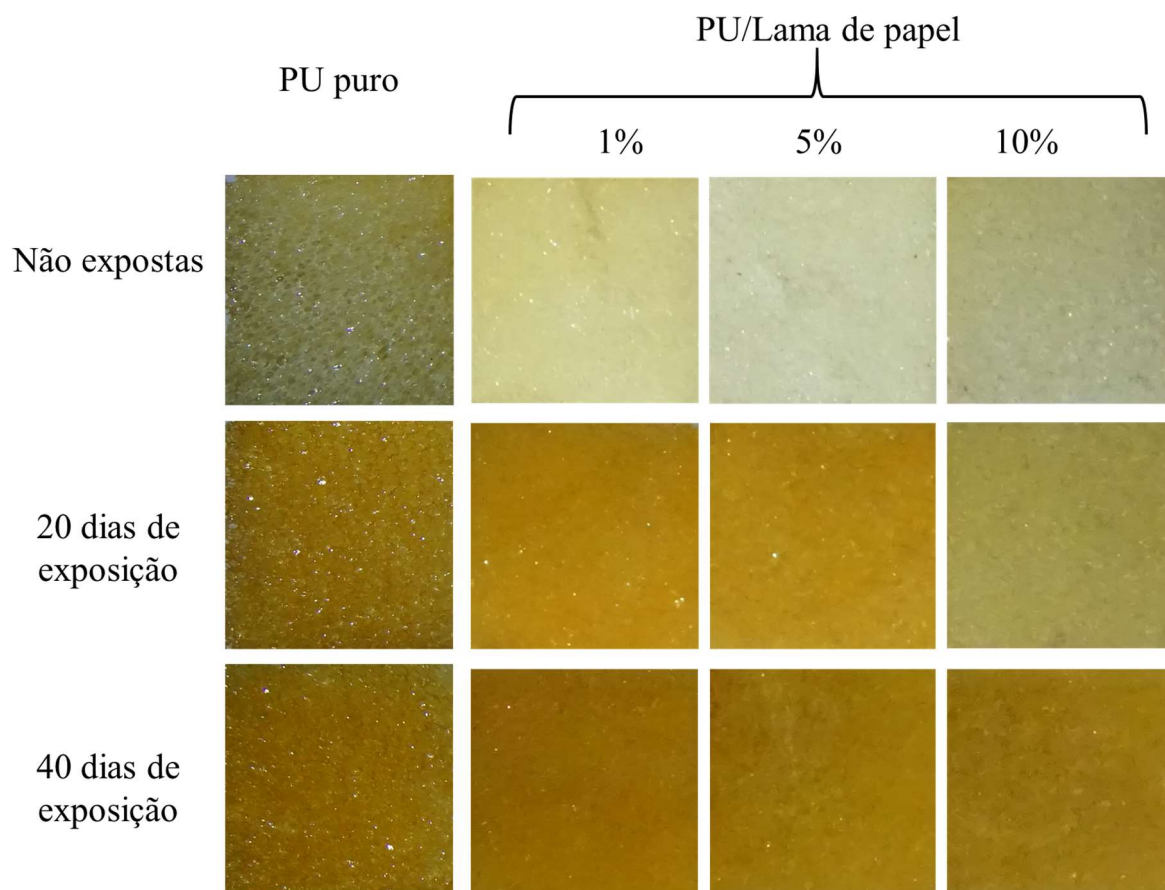


Figura 5.35 – Fotografias das espumas rígidas incorporadas com lodo de papel comparativamente ao PU puro comparativamente ao PU puro após 20 e 40 dias de exposição.

Uma análise comparativa das variações nos parâmetros colorimétricos aliada às características evidenciadas a partir das fotografias permite indicar uma maior suscetibilidade ao mecanismo de fotodegradação das espumas mais claras (aquelas naturalmente dotadas de maiores níveis de L^*). Assim, os valores médios de ΔE , sem distinção de teor de carga, foram de 36,9 e 32,8 para as espumas incorporadas com madeira e lodo de papel, respectivamente, enquanto para os compósitos de casca e lignina kraft esses valores médios foram de 23,8 e 24,0, respectivamente. Conforme a literatura, a fotodegradação intensa relacionada à oxidação de grupos cromóforos pertencentes à lignina das cargas, que também leva à sua despolimerização dessa é o efeito mais significativo esperado para a cor, especialmente no início da variação das características colorimétricas (GEORGE et al., 2005; LOUREIRO et al., 2010).

Contudo, as variações de L^* das espumas em estudo foram as menos intensas dentre as propriedades de cor, sendo sobrepujadas pelos aumentos em a^* e b^* . De fato, as cargas florestais costumam apresentar perdas de seus tons avermelhados ($<a^*$) e amarelados ($<b^*$) quando expostas à radiação UV, o que invariavelmente se deve à oxidação de compostos pertencentes aos seus extrativos orgânicos (DELUCIS et al., 2017). Desse modo, os ganhos em a^* e b^* revelados pelas espumas devem ser atribuídos à oxidação de compostos pertencentes ao PU, especialmente às aminas formadas pela reação de isocianatos aromáticos com a água, as quais evoluem durante a oxidação para à formação de quinonas, conferindo um aspecto alaranjado ao PU (YARAHMADI et al., 2017). Nesse sentido, a maior proteção conferida pela casca e a lignina kraft ao PU puro pode estar vinculada ao seu maior teor de extrativos, capazes de causar esse efeito contrário a descoloração natural do PU sujeito aos raios UV.

Os gráficos de cromaticidade (Figura 5.36) indicam outra característica da fotodegradação das espumas pela comparação entre as amostras sem degradação e aquelas degradadas: a tendência ao aumento de opacidade para todas as espumas envelhecidas após 40 dias. Além disso, a casca e a lignina kraft não se mostraram eficazes em mitigar esse efeito, tal como ocorreu para o alaranjamento descrito anteriormente. Outras características da fotodegradação foram evidenciadas nas micrografias das faces transversais antes e após a fotodegradação, ilustradas para o caso do PU puro (Figura 5.37). Em linhas gerais, as amostras degradadas sob ação dos raios UV adquiriram um aspecto mais limpo e menos rugoso, o que aparentemente se deve à degradação de seguimentos finos da parede celular aparentes em sua superfície antes da fotodegradação devido ao corte realizado para a obtenção da amostra. Outra característica foi a presença de rupturas em algumas arestas das células tal como destacado em vermelho na Figura 5.37(b). Assim, é possível teorizar que a fotodegradação promoveu uma fragilização da espuma, que impactou especialmente em seus seguimentos mais delgados, mas

ainda avançou até promover a fragilização da estrutura celular como um todo. Esse é provavelmente o motivo pelo qual alguns autores reportaram perdas em propriedades mecânicas devido à fotodegradação de espumas PU (SCARFATO et al., 2017; YARAHMADI et al., 2017).

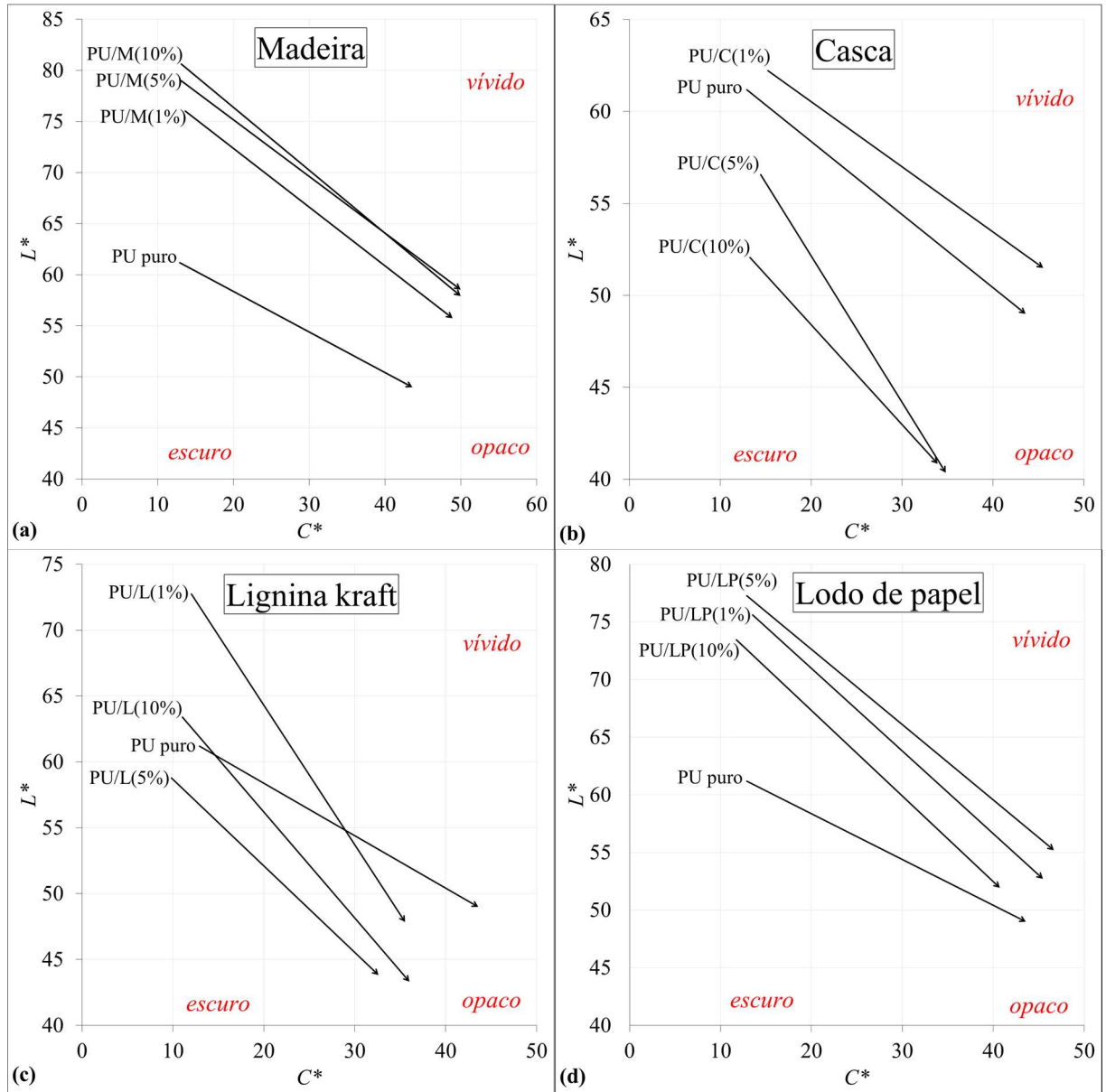


Figura 5.36 – Gráficos de cromaticidade das espumas carregadas rígidas comparativamente ao PU puro.

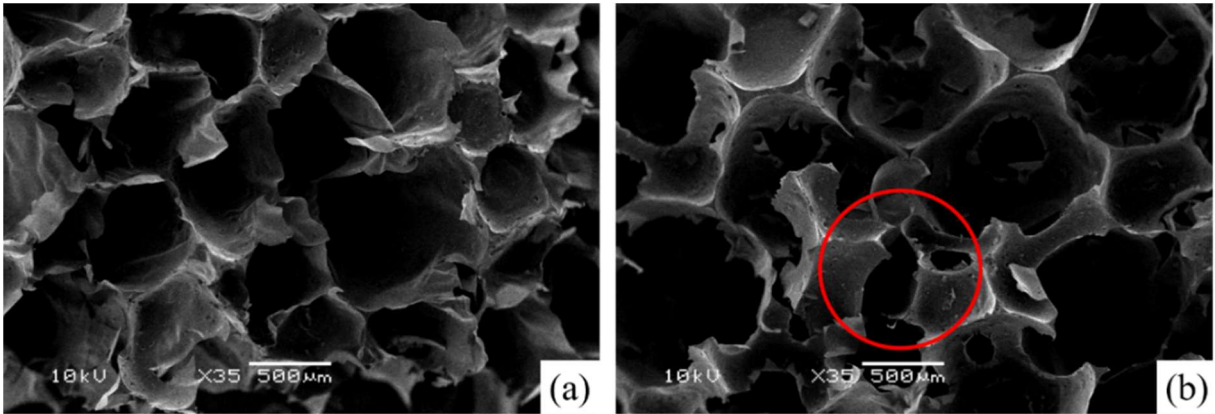


Figura 5.37 – Micrografias das faces transversais do PU puro rígido antes (a) e após (b) a degradação por radiação UV.

5.7 Efeito da expansão sob confinamento nas espumas rígidas

O confinamento não ocasionou variação significativa no diâmetro médio de célula do PU puro, diferentemente da espuma PU/madeira, na qual houve diminuição das células em relação à expansão livre. Contudo, não houve diferença significativa na comparação entre as duas taxas de confinamento (50% e 70%) testadas para espuma carregada (Figura 5.38(a)).

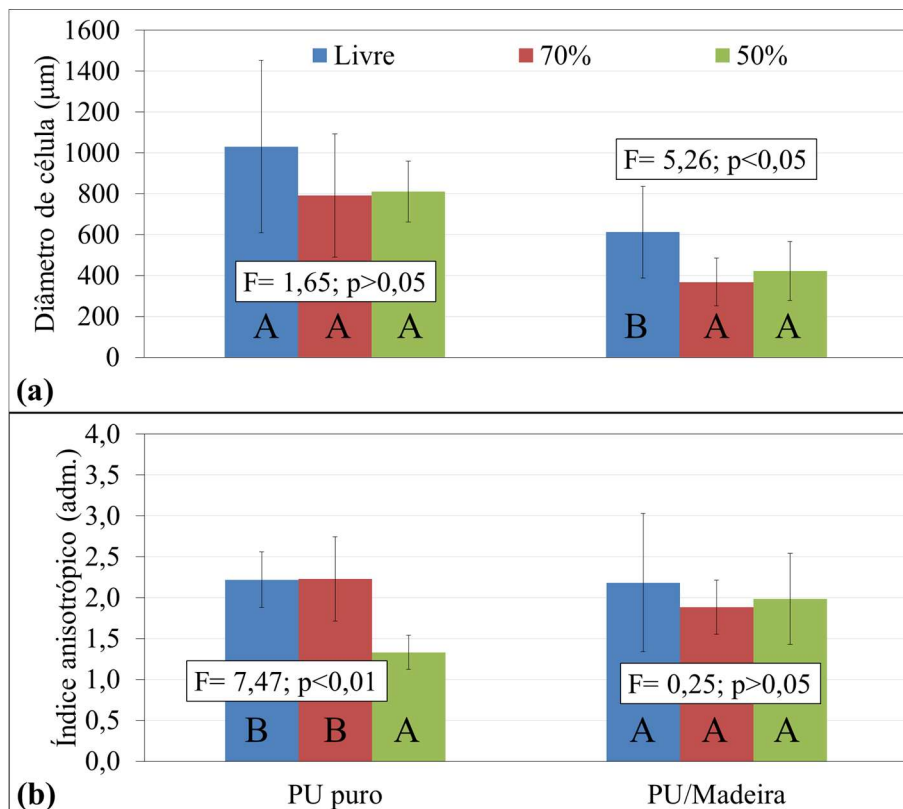


Figura 5.38 – Diâmetro de célula (a) e índice anisotrópico (b) das espumas rígidas expandidas livremente e sob confinamento.

Portanto, as células da espuma PU/madeira foram mais alteradas pela pressão interna no molde fechado, provavelmente devido à sua estrutura celular mais frágil, que se deveu ao seu menor grau de polimerização. Os níveis dessa propriedade morfológica estão acima daqueles reportados anteriormente (Figura 5.8), o que se deveu à influência do molde utilizado e, conseqüentemente, diferente área de contato com o molde e pressão interna, que possivelmente dificultaram a dissipação de calor da reação de formação do polímero. Esse fenômeno causou, portanto, uma expansão mais vigorosa e um maior grau de polimerização na comparação com as espumas anteriores.

Quanto à anisotropia (Figura 5.38(b)), os menores índices evidenciados para a espuma carregada não foram alterados pelo mecanismo de expansão restrita. Já no caso do PU puro, houve diminuição significativa na comparação com a espuma limitada em 50%. Portanto, o a adição excedente de 50% de reagentes no molde fechado originou espumas com células mais homogêneas, o que também indica propriedades mais previsíveis e menos condicionadas à direção de orientação das células. Em seu estudo com espumas rígidas de PU incorporadas com fibras de kenaf, Nar et al. (2015) compararam espumas expandidas sob 60% e 40% de confinamento, verificando que a 40% as células foram significativamente menores que a 60%.

As micrografias e fotografias (Figura 5.39) confirmam a melhor formação da estrutura celular das espumas preparadas sem adição de madeira. Além disso, é possível atribuir ainda um menor número de células abertas e arestas rompidas às espumas preparadas sob confinamento, com uma maior homogeneidade. Diferentemente dos parâmetros morfológicos das células, ambos os níveis de restrição da expansão (70% e 50%) causaram a densificação das espumas, conforme os valores médios de densidade aparente mostrados na Figura 5.40 (a). Tais níveis de empacotamento foram, no entanto, de 53,6% e 72,9% para o PU puro, e 6,9% e 13,2% para a espuma carregada PU/Madeira para os níveis de confinamento de 70% e 50%, respectivamente. Essa grande discrepância na comparação entre o PU puro e a espuma carregada pode ser atribuída a expansão mais vigorosa do PU puro, que possivelmente levou a uma maior pressão interna no molde e, conseqüentemente, a uma maior pressão compressiva sobre suas células, uma vez que as expansibilidades livres dessas espumas foram previamente determinadas. Contudo, houve incremento significativo de densidade aparente sob um confinamento de 50% para a espuma carregada.

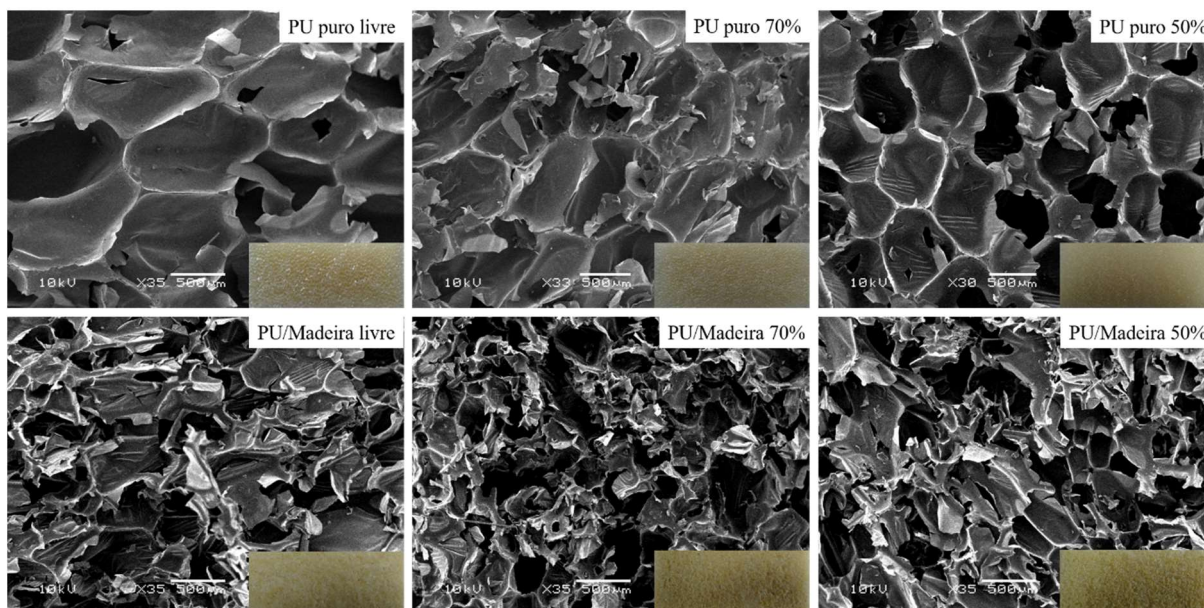


Figura 5.39 – Micrografias e fotografias das faces paralelas a expansão das espumas PU puras e incorporadas com madeira expandidas sob confinamento.

Diferentemente das espumas estudadas anteriormente (Figura 5.10), os maiores níveis de densificação ocasionados pelo confinamento levaram a melhores propriedades mecânicas em compressão, especialmente para o PU puro (Figura 5.40(b-c)). Esse resultado confirma a formação mais qualificada da estrutura celular polimérica devido ao confinamento indicada nas micrografias. No caso da densificação atribuída à inserção de carga, boa parte do conteúdo sólido da espuma (especialmente as cargas anexadas à parede celular) não atuava efetivamente contra a propagação de trincas durante sua deformação, o que levou à perda de propriedades nas espumas com cargas expandidas livremente. Contudo, os ganhos em qualidade de formação da espuma sob 50% de confinamento ultrapassaram as perdas de desempenho mecânico devido à incorporação de madeira. Com isso, quando comparada ao PU puro expandido livremente, a espuma carregada sujeita a 50% de confinamento obteve níveis 5,8% e 51,6% maiores de módulo e resistência em compressão, respectivamente. Outros autores obtiveram acréscimos parecidos em propriedades mecânicas avaliadas por meio de ensaios de compressão paralela à expansão e flexão em três pontos (NAR et al., 2015).

A Figura 5.41 exibe as condutividades térmicas obtidas para o PU puro e a espuma carregada, ambas expandidas livremente e também sob confinamento de 70% e 50%. De modo diferente das propriedades mecânicas, tanto no PU puro, quanto na espuma carregada, o confinamento causou acréscimo em isolamento somente a 70% de confinamento, embora a 50% tenha havido um efeito contrário, em que a condutividade térmica novamente aumentou, ultrapassando os níveis obtidos para as espumas expandidas livremente.

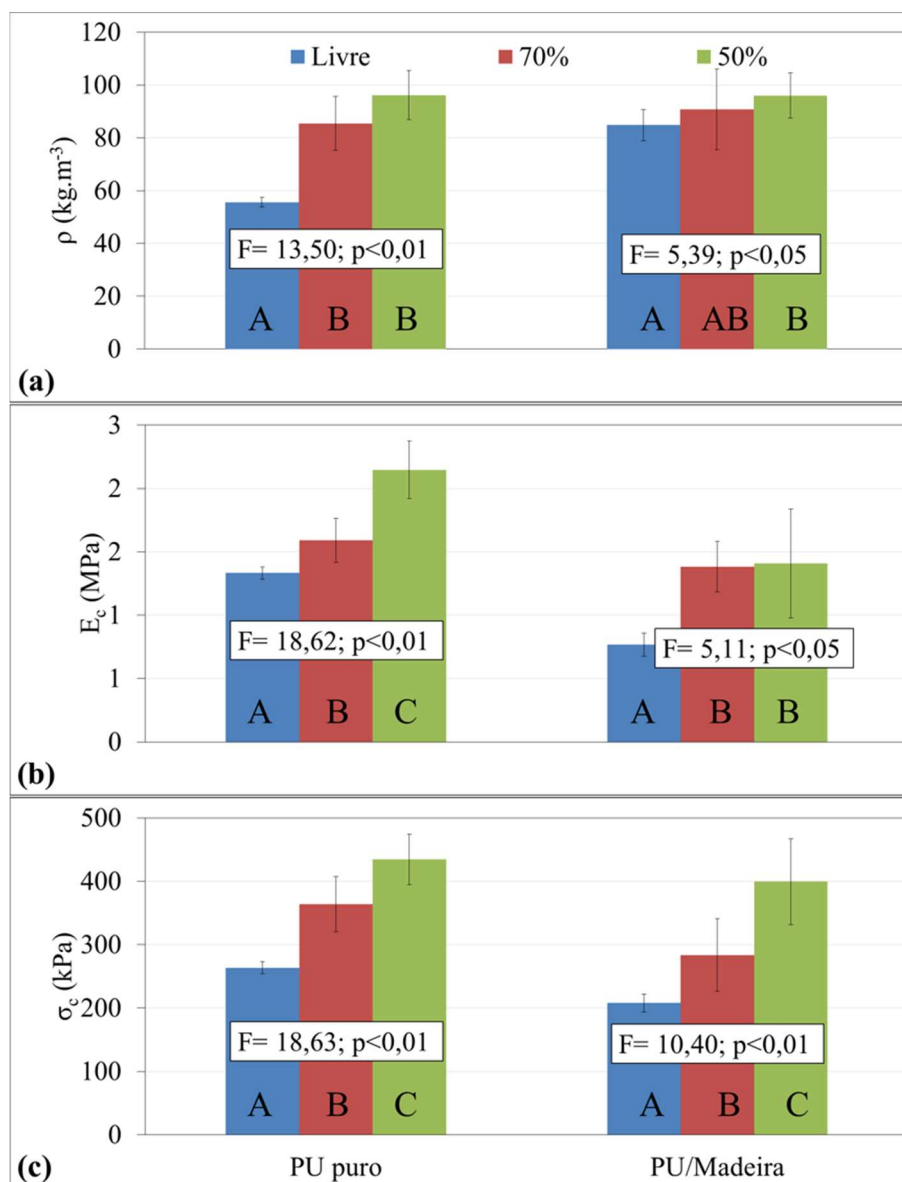


Figura 5.40 – Densidade aparente (ρ ; a) e propriedades compressivas (E_c e σ_c ; b-c) das espumas rígidas expandidas livremente e sob confinamento.

Levando em conta o baixo nível de impacto causado pelo confinamento a 70% sobre as células das espumas, seu incremento na condutividade pode ser atribuído à melhor formação de polímero, possivelmente relacionada a um maior grau de polimerização. Essa nova configuração polimérica foi então mais efetiva na dissipação do fluxo de calor por meio de mecanismos de absorção e espalhamento já citados. Quanto ao confinamento de 50%, conforme discussão da Figura 5.38(b), houve diminuição significativa do índice anisotrópico das células, que aliada a ausência de efeito sobre o diâmetro de células medido nas duas direções (direções paralela e perpendicular a expansão mostrada na Figura 5.38 (a)) parece indicar que houve uma diminuição do tamanho das células na direção paralela à expansão. Por esse motivo,

a maior quantidade de polímero na direção do fluxo de calor relacionada ao maior número de arestas na direção paralela à expansão provavelmente deu origem a espumas mais condutoras de calor. Além disso, analogamente aos resultados reportados para as espumas preparadas livremente (Figura 5.20), os níveis de condutividade térmica foram aproximadamente 6 vezes menores do que o nível mínimo requerido pela ASTM E1730.

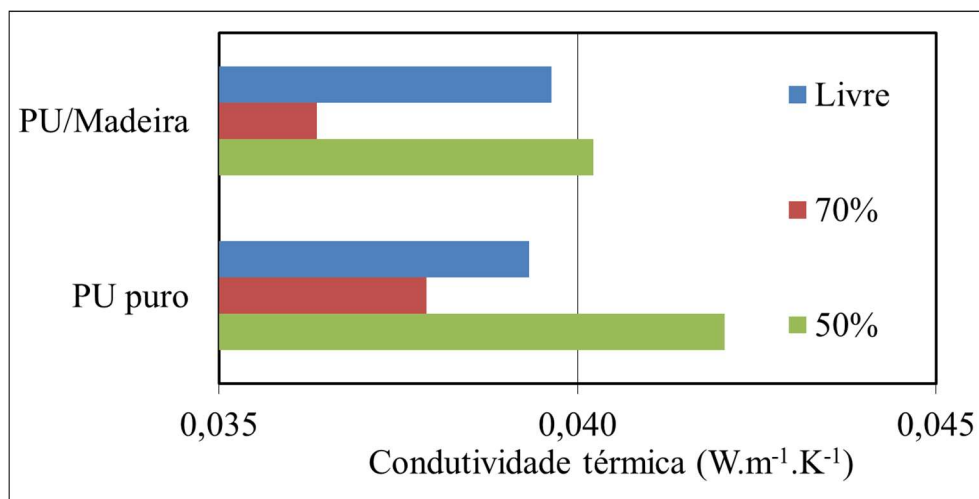


Figura 5.41 – Condutividade térmica das espumas rígidas expandidas livremente e sob confinamento.

6. CONCLUSÕES

- Espumas rígidas e semi-rígidas quimicamente estáveis foram preparadas com sucesso utilizando-se uma mistura de óleo de mamona e glicerina loira como biopoliol, processamento pelo método da expansão livre e pós-cura em estufa elétrica a 60 °C por 2 horas;
- A farinha de madeira apresentou a maior hidrofiliidade e a maior afinidade com o sistema PU, seguida em ambos os casos pela lignina kraft, resultando em espumas carregadas que, quando comparadas ao PU puro, apresentaram com células menores, mais arredondadas e com maior teor de células fechadas, além de maiores estabilidades térmica e dimensional, níveis similares de condutividade térmica e flamabilidade, maior brilho e diferentes padrões colorimétricos;
- O confinamento ocasionou variação significativa no diâmetro médio de células da espuma carregada com madeira e na anisotropia do PU puro, também induzindo a formação de células mais homogêneas, com um número aparentemente menor de arestas rompidas e de células abertas, o que resultou em maior densidade aparente e maiores propriedades mecânicas, especialmente a 50% de confinamento, quando os ganhos de desempenho mecânico ultrapassaram as perdas atribuídas a madeira presente na espuma expandida livremente;
- Comparativamente ao PU puro, a espuma rígida (razão NCO/OH = 1,2) incorporada com 10% de madeira pode ser destacada por ter apresentado células mais homogêneas e com uma quantidade parecida de células abertas. Essa incorporação com madeira levou também à níveis semelhantes em termos de densidade aparente, propriedades mecânicas em compressão, absorção de água, condutividade térmica, estabilidades térmica e dimensional, flamabilidade e resistência à fotodegradação, além de diferentes características óticas que fazem dessa carga um pigmento de fonte vegetal.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros e considerações finais

Além dos resultados obtidos no presente estudo, a determinação do potencial técnico das espumas em estudo quanto ao isolamento acústico e elétrico seriam interessantes. A resistência das espumas carregadas a agentes xilófagos, sejam eles fungos ou insetos também parece ser importante. Nesse sentido, se tornam também importantes as avaliações de mudanças ocorridas em propriedades tecnológicas das espumas em razão da exposição a condições de

envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo, e também a avaliação de seu ciclo de vida útil (*Life-cycle assessment - LCA*).

Além das alterações de caráter superficial, as mudanças em propriedades mecânicas do *bulk* também poderiam ser determinadas. Adicionalmente, a combustão das espumas poderia ser aprofundamente com auxílio de um microcalorímetro ou um calorímetro de cone, além da análise do caráter tóxico dos gases da combustão das espumas, que poderia ser realizada por meio de um cromatógrafo gasoso acoplado em um espectrômetro de massa ou um reator pirolítico acoplado em um espectrômetro de infravermelho. Ainda em vista do uso real das espumas em estudo, a análise do comportamento viscoelástico desses materiais é essencial, o que, inclusive, poderia ser adaptado em ensaios de fluência realizados em um analisador dinâmico-mecânico (DMA).

As espumas obtidas no presente estudo apresentaram propriedades que satisfazem os requisitos previstos pela ASTM E1730 para espumas estruturais designadas a compor chapas de isolamento em núcleos de painéis leves. Portanto, um estudo futuro poderia prever a aplicação dessas espumas, especialmente se protegidas por faces que mantenham o apelo ecológico idealizado até o momento. Nesse sentido, os painéis estruturais de madeira reconstituída do tipo OSB parecem ser uma boa opção, pois já há produtos semelhantes sendo comercializados.

7. REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, A.; KAUR, R.; WALIA, R. S. PU foam derived from renewable sources: Perspective on properties enhancement: An overview. **European Polymer Journal**, v. 95, p. 255–274, 2017.
- ARANGUREN, M. I.; RÁCZ, I.; MARCOVICH, N. E. Microfoams based on castor oil polyurethanes and vegetable fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 5, p. 2791–2800, 2007.
- ARDUINI-SCHUSTER, M.; MANARA, J.; VO, C. Experimental characterization and theoretical modeling of the infrared-optical properties and the thermal conductivity of foams. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 98, p. 156-164, 2015.
- BABB, D. A. Polyurethanes from Renewable Resources. Advances in Polymer Science. In: RIEGER, B.; KÜNKEL, A.; COATES, G. W.; REICHARDT, R.; DINJUS, E.; ZEVACO, T. A. **Synthetic Biodegradable Polymers**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2011. cap. 9, p. 315. Disponível em: <10.1007/978-3-642-27154-0> Acesso em: 06 setembro 2016.
- BANIK, I.; SAIN, M. M. Role of refined paper fiber on structure of water blown soy polyol based polyurethane foams. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 14, p. 1515-1524, 2008.
- BRYSKIEWICZ, A.; ZIELENIEWSKA, M.; PRZYJEMSKA, K.; CHOJNACKI, P.; PYSZKOWSKA, J. Modification of flexible polyurethane foams by the addition of natural origin fillers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 132, p. 32-40, 2016.
- BUTYLINA, S.; MARTIKKA, O.; KÄRKI, T. Thermal performance and optical properties of wood–polymer composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, n. 1, p. 60–73, 2013.
- CHAN, K. E.; YONG, L. A.; KO, Y.-F.; MENDEZ, S. Experimental and numerical studies of sustainable sandwich bio-composites derived from plant-based resources. **Journal of Sandwich Structures and Materials**, v. 19, n. 2, p. 192-215, 2017.
- CHANG, L.-C.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Effect of mixing conditions on the morphology and performance of fiber-reinforced polyurethane foam. **Journal of Cellular Plastics**, v. 51, n. 1, p. 103–119, 2015.
- CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 10, p. 1068-1133, 2009.
- CHEN, Z.; YAN, N.; DENG, J.; SMITH, G. Flexural creep behavior of sandwich panels containing Kraft paper honeycomb core and wood composite skins. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 16-17, p. 5621–5626, 2011.
- CHEN, J.; YAN, S.; ZHANG, X.; TYAGI, R.D.; SURAMPALLI, R.Y.; VALÉRO, J.R. Chemical and biological conversion of crude glycerol derived from waste cooking oil to biodiesel. **Waste Management**, v. 71, p. 164–175, 2018.

CIECIERSKA, E.; JURCZYK-KOWALSKA, M.; BAZARNIK, P.; GLOC, M.; KULESZA, M.; KOWALSKI, M.; KRAUZE, S.; LEWANDOWSKA, M. Flammability, mechanical properties and structure of rigid polyurethane foams with different types of carbon reinforcing materials. **Composite Structures**, v. 140, p. 67–76, 2016.

CADEMARTORI, P.H.G.; SANTOS, P.S.B.; SERRANO, L.; LABIDI, J.; GATTO, D.A. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of Gympie messmate wood. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 360-366, 2013.

COSTA, A. P. O.; SILVA, R. B.; GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L. Synthesis and characterization of soybean-oil-based polyurethane composites containing industrial and agricultural residual wastes as fillers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 3, p. 1370–1376, 2012.

DELUCIS, R. A.; DIAZ, R. H. ; AMICO, S. C. ; LABIDI, JALEL ; GATTO, D. A. . Comparative study of weathering behavior of four fast-growing eucalyptus species. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 51, n 9-10, p. 889-898, 2017.

DESROCHES, M.; ESCOUVOIS, M.; AUVERGNE, R.; CAILLOL, S.; BOUTEVIN, B. From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. **Polymer Reviews**, v. 52, n. 1, p. 38–79, 2012.

ESMAILZADEH, M.; DANESH MANESH, H.; ZEBARJAD, S. M. Role of SnO₂ nanoparticles on mechanical and thermal properties of flexible polyurethane foam nanocomposite. **Journal of Porous Materials**, v. 23, n. 5, p. 1381–1388, 2016.

GARCÍA-PACIOS, V.; JOFRE-RECHE, J. A.; COSTA, V.; COLERA, M.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M. Coatings prepared from waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonates of 1,6-hexanediol of different molecular weights. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 10, p. 1484–1493, 2013.

GARRIDO, M.; CORREIA, J. R.; BRANCO, F. A.; KELLER, T. Creep behaviour of sandwich panels with rigid polyurethane foam core and glass-fibre reinforced polymer faces: Experimental tests and analytical modelling. **Journal of Composite Materials**, 48, n. 18, p. 2237-2249, 2014.

GARRIDO, M.; CORREIA, J. R.; KELLER, T. Effects of elevated temperature on the shear response of PET and PUR foams used in composite sandwich panels. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 150–157, 2015.

GARRIDO, M. A.; FONT, R.; CONESA, J. A. Pollutant emissions during the pyrolysis and combustion of flexible polyurethane foam. **Waste Management**, v. 52, p. 138–146, 2016.

GARRISON, T. F.; KESSLER, M. R. Plant Oil-Based Polyurethanes. In: MADBOULY, S.; ZHANG, C.; KESSLER, M. R. **Bio-based Plant Oil Polymers and Composites**. Kidlington: Elsevier, 2016. cap. 3, p. 37. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-35833-0.00003-7>> Acesso em: 06 setembro 2016.

GEORGE, B.; SUTTIE, E.; MERLIN, A.; DEGLISE, X. Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 2, p. 268–274, 2005.

GHAREHBAGHI, A.; BASHIRZADEH, R.; AHMADI, Z. Polyurethane flexible foam fire resisting by melamine and expandable graphite: Industrial approach. **Journal of Cellular Plastics**, v. 47, n. 6, p. 549-565, 2011.

GŁOWIŃSKA, E.; DATTA, J. A mathematical model of rheological behavior of novel bio-based isocyanate-terminated polyurethane prepolymers. **Industrial Crops and Products**, v. 60, p. 123-129, 2014.

GU, R.; KHAZABI, M.; SAIN, M. Fiber reinforced soy-based polyurethane spray foam insulation. Part 2: Thermal and mechanical properties. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 3775-3790, 2011.

GU, R.; SAIN, M. M. Effects of wood fiber and microclay on the performance of soy based polyurethane foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 30–38, 2013.

GU, R.; KONAR, S.; SAIN, M. Preparation and characterization of sustainable polyurethane foams from soybean oils. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 11, p. 2103–2111, 2012.

GU, R.; SAIN, M. M.; KONAR, S. K. A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 273–279, 2013.

HAMDİ, M.; SUE, H-J. Effect of color, gloss, and surface texture perception on scratch and mar visibility in polymers. **Materials & Design**, v. 83, p. 528–535, 2015.

HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Lignin Structure, Properties, and Applications. In: ABE, A.; DUSEK, K.; KOBAYASHI, S. **Biopolymers**, 2010. cap. 1, p. 1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/12_2009_12> Acesso em: 06 setembro 2016.

HATAKEYAMA, H.; TANAMACHI, N.; MATSUMURA, H.; HIROSE, S.; HATAKEYAMA, T. Bio-based polyurethane composite foams with inorganic fillers studied by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 431, n. 1-2, p. 155-160, 2005.

HIKITA, Y.; TOYODA, T.; AZUMA, M. Weathering testing of timber – discoloration. In: IMAMURA, Y. **High performance utilization of wood for outdoor uses**. Kyoto: Pressnet, 2001.

HON, D.N.S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and Cellulosic Chemistry, Second Edition, Revised, and Expanded**. 2 Ed. New York: Marcel Dekker, 2001.

HUSIC, S.; JAVNI, I.; PETROVIC, Z.S. Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites. **Composites Science and Technology**, p. 65, n. 1, p. 19–25, 2005.

JAVNI, I.; ZHANG, W.; KARAJKOV, V.; PETROVIC, Z. S.; DIVJAKOVIC, V. Effect of nano- and micro-silica fillers on polyurethane foam properties. **Journal of Cellular Plastics**, v. 38, n. 3, p. 229–239, 2002.

KAIRYTE, A.; KIRPLUKS, M.; IVDRE, A.; CABULIS, U.; VEJELIS, S.; BALCIUNAS, G. Paper waste sludge enhanced eco-efficient polyurethane foam composites: physical–mechanical properties and microstructure. **Polymer Composites**, ahead for print, 2016.

KHAZABI, M.; GU, R.; SAIN, M. Fiber reinforced soy-based polyurethane spray foam insulation. Part 1: Cell morphologies. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 3757-3774, 2011.

KIM, J. K.; PAL, K. **Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-14877-4>> Acesso em: 06 setembro 2016.

KÖNIG, A.; FEHRENBACHER, U.; HIRTH, T.; KROKE, E. Flexible polyurethane foam with the flame-retardant melamine. **Journal of Cellular Plastics**, v. 44, n. 6, p. 469-480, 2008.

KOVÁČ, J.; MIKLEŠ, M. Research on individual parameters for cutting power of woodcutting process by circular saws. **Journal of Forest Science**, v. 56, n. 6, p. 271–277, 2010.

KURAŃSKA, M.; PROCIAK, A. Bio-based polyurethane foams for heat-insulating applications. In TORGAL, F. P.; BURATTI, C.; KALAISELVAM, S.; GRANQVIST, C.; IVANOV, V. **Nano and Biotech Based Materials for Energy Building Efficiency**, 2016. Bern: Springer International Publishing Switzerland, cap. 12, p. 357-373. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27505-5_12> Acesso em: 21 dezembro 2018.

KURAŃSKA, M.; PROCIAK, A.; CABULIS, U.; KIRPIUKS, M. Water-blown polyurethane-polyisocyanurate foams based on bio-polyols with wood fibers. **Polimery**, v. 61, n. 11-12, p. 705-712, 2015.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.

LATTUATI-DERIEUX, A.; THAO-HEU, S.; LAVÉDRINE, B. Assessment of the degradation of polyurethane foams after artificial and natural ageing by using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and headspace-solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 28, p. 4498– 4508, 2011.

LEE, S. T.; PARK, C. B.; RAMESH, N. S. **Polymeric foams: technology and science of polymeric foams**. Florida: Taylor & Francis, 2006.

LIMA, M. C. D.; BARRETO-GARCIA, P. A. B.; SANQUETTA, C. R.; NOVAES, A. B.; MELLO, L. C. Biomass and carbon stock from *Pinus caribaea* var. hondurensis under homogenous stands in southwest Bahia, Brazil. **Ciência Rural**, v. 46, n. 6, p. 957-962, 2016.

LIU, X., BI, X.T. Removal of inorganic constituents from pine barks and switchgrass. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1273–1279, 2011.

LORA, J.H. Lignin: A platform for renewable aromatic polymeric materials. In Lau, P.C.K. **Quality Living Through Chemurgy and Green Chemistry**, 2017. cap. 9, p. 221-261. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53704-6_9> Acesso em: 21 dezembro 2018.

LOUREIRO, P.E.G.; FERNANDES, A.J.S.; CARVALHO, M.G.V.S.; EVTUGUIN, D.V.. The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 10, p. 1442-1451, 2010.

LUO, X.; HU, S.; ZHANG, X.; LI, Y. Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 323–329, 2013a.

LUO, X.; MOHANTY, A.; MISRA, M. Lignin as a reactive reinforcing filler for water-blown rigid biofoam composites from soy oil-based polyurethane. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 13–19, 2013b.

MADALENO, L.; PYRZ, R.; CROSKY, A.; JENSEN, L. R.; RAUHE, J. C. M.; DOLOMANOVA, V.; TIMMONS, A. M. M. V. B.; PINTO, J. J. C.; NORMAN, J. Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite–carbon nanotube hybrids. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 44, p. 1–7, 2013.

MAHMOOD, N.; YUAN, Z.; SCHMIDT, J.; XU, C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 317–329, 2016.

MATTOS, B. D.; MISSIO, A. L.; CADEMARTORI, P. H. G.; GATTO, D. A.; MAGALHÃES, W. L. E. Color changes of wood from *Pinus taeda* and *Schizolobium parahybum* treated by in situ polymerization of methyl methacrylate using cross-linkers. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 18, p. 113, 2016.

MCKEON, T. A. Castor (*Ricinus communis* L.). In: MCKEON, T.; HAYES, D.; HILDEBRAND, D.; WESELAKE, R. **Industrial Oil Crops**. London: Elsevier, 2016. cap. 4, p. 75. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-893997-98-1.00004-X>> Acesso em: 06 setembro 2016.

MELLO, D.; PEZZIN, S. H.; AMICO, S. C. The effect of post-consumer PET particles on the performance of flexible polyurethane foams. **Polymer Testing**, v. 28, n. 7, p. 702–708, 2009.

MOSIEWICKI, M. A.; DELL'ARCIPRETE, G. A.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour. **Journal of Composite Materials**, v. 43, n. 25, p. 3057–3072, 2009.

NAR, M.; WEBBER, C.; ANNE D'SOUZA, N. Rigid polyurethane and kenaf core composite foams. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 1, p. 132–144, 2015.

- ÖZGÜR SEYDİBEYOĞLU, M.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 3-4, p. 908–914, 2008.
- PAGACZ, J.; HEBDA, E.; MICHAŁOWSKI, S.; OZIMEK, J.; STERNIK, D.; PIELICHOWSKI, K. Polyurethane foams chemically reinforced with POSS—Thermaldegradation studies. **Thermochimica Acta**, v. 642, p. 95–104, 2016.
- PARK, S. B.; CHOI, S. W.; KIM, J. H.; BANG, C. S.; LEE, J. M. Effect of the blowing agent on the low-temperature mechanical properties of CO₂- and HFC-245fa-blown glass-fiber-reinforced polyurethane foams. **Composites Part B: Engineering**, v. 93, p. 317–327, 2016.
- PENG, Y.; GUO, X.; CAO, J.; WANG, W. Effects of two staining methods on color stability of wood flour/polypropylene composites during accelerated UV weathering. **Polymer Composites**, v. 38, n. 6, p. 1194–1205, 2017.
- PINTO, B. P.; MOTA, C. J. A. Developments in glycerol byproduct-based biorefineries. In: WALDRON K. W. **Advances in Biorefineries**. Amsterdam: Elsevier, 2014. cap. 12, p. 364. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1533/9780857097385.1.364>> Acesso em: 06 setembro 2016.
- POLETTO, M. Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from Brazil. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 18, n. 3, p. 435-442, 2016.
- POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148–153, 2012a.
- POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. J. Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. 1, p. 337–344, 2012b.
- PRISACARIU, C. Chemistry of polyurethane elastomers. Polyurethane Elastomers. In: PRISACARIU, C. **Polyurethane Elastomers**. Viena: Springer-Verlag, 2011. cap. 1, p. 1. Disponível em: <http://dx.doi.org/110.1007/978-3-7091-0514-6_1> Acesso em: 06 setembro 2016.
- PROCIAK, A.; KURAŃSKA, M.; MALEWSKA, E.; RZASA, L. A. Biobased polyurethane foams modified with natural fillers. **Polimery**, v. 60, n. 9, p. 592–599, 2015.
- RANAWEERA, C. K.; IONESCU, M.; BILIC, N.; WAN, X.; KAHOL, P. K.; GUPTA, R. K. Biobased polyols using thiol-ene chemistry for rigid polyurethane foams with enhanced flame-retardant properties. **Journal of Renewable Materials**, v. 5, n. 1, p. 1-12, 2017.
- ROSSI, S.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; ZANOL, S. Influence of different colour pigments on the properties of powder deposited organic coatings. **Materials & Design**, v. 50, p. 332–341, 2013.

SACHSE, S.; PORURI, M.; SILVA, F.; MICHALOWSKI, S.; PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. Effect of nanofillers on low energy impact performance of sandwich structures with nanoreinforced polyurethane foam cores. **Journal of Sandwich Structures and Materials**, v. 16, n. 2, p. 173–194, 2014.

SAINT-MICHEL, F.; CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J.-Y.; CHABERT, E. Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. Effect of the density. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2700–2708, 2006.

SANTOS, O.S.H.; SILVA, M.C.; SILVA, V.R.; MUSSEL, W.N.; YOSHIDA, M.I. Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324 Part B, p. 406-413, 2017.

SARIER, N.; ONDER, E. Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. **Thermochimica Acta**, v. 454, n. 2, p. 90-98, 2007.

SARIER, N.; ONDER, E. Organic modification of montmorillonite with low molecular weight polyethylene glycols and its use in polyurethane nanocomposite foams. **Thermochimica Acta**, v. 510, n.1-2, p. 113-121, 2010.

SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; INCARNATO, L. Structure and physical-mechanical properties related to comfort of flexible polyurethane foams for mattress and effects of artificial weathering. **Composites Part B: Engineering**, v. 109, p. 45-52, 2017.

SCHROEDER, B.G.; ZANONI, P.R.S.; MAGALHÃES, W.L.E.; HANSEL, F.A.; TAVARES, L.B.B. Evaluation of biotechnological processes to obtain ethanol from recycled paper sludge. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 19, n. 1, p. 463–472, 2017.

SEPTEVANI, A. A.; EVANS, D. A. C.; CHALEAT, C.; MARTIN, D. J.; ANNAMALAI, P. K. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 16-26, 2015.

SEPTEVANI, A. A.; EVANS, D. A. C.; ANNAMALAI, P. K.; MARTIN, D. J. The use of cellulose nanocrystals to enhance the thermal insulation properties and sustainability of rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, v. 107, p. 114–121, 2017.

ŞERBAN, D. A.; WEISSENBORN, O.; GELLER, S.; MARŞAVINA, L.; GUDE, M. Evaluation of the mechanical and morphological properties of long fibre reinforced polyurethane rigid foams. **Polymer Testing**, v. 49, p. 121–127, 2016.

SILVA, M. C.; TAKAHASHI, J. A.; CHAUSSY, D.; BELGACEM, M. N.; SILVA, G. G. Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 6, p. 3665–3672, 2010.

SILVA, S.H.F ; SANTOS, P. S. B. ; BRIONES, R. ; GATTO, D. A. ; LABIDI, J. . Kraft lignin-based polyols by microwave: Optimizing reaction conditions. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 16, p. 1-16, 2017.

SILVA, V. R.; MOSIEWICKI, M. A.; YOSHIDA, M. I.; SILVA, M. C.; STEFANI, P. M.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash II: Mechanical characterization. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 665–672, 2013.

SIMÓN, D.; BORREGUERO, A.M.; DE LUCAS, A.; RODRÍGUEZ, J.F. Glycolysis of flexible polyurethane wastes containing polymeric polyols. **Polymer Degradation and Stability**, v. 109, p. 115-121, 2014.

TEMPLETON, D. W.; WOLFRUM, E. J.; YEN, J. H.; SHARPLESS, K. E. Compositional analysis of biomass reference materials: Results from an interlaboratory study. **BioEnergy Research**, v. 9, n. 1, p. 303-314, 2016.

VERONESE, V. B.; MENGER, R. K.; FORTE, M. M. C.; PETZHOLD, C. L. Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 1, p. 530–537, 2011.

YARAHMADI, N.; VEGA, A.; JAKUBOWICZ, I. Accelerated ageing and degradation characteristics of rigid polyurethane foam. **Polymer Degradation and Stability**, v.138, p. 192-200, 2017.

YUAN, J.; SHI, S. Q. Effect of the addition of wood flours on the properties of rigid polyurethane foam. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 5, p. 2902–2909, 2009.

ZHANG, C.; KESSLER, M. R. Bio-based polyurethane foam made from compatible blends of vegetable-oil-based polyol and petroleum-based polyol. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 4, p. 743–749, 2015.

ZHANG, C.; LI, J.; HU, Z.; ZHU, F.; HUANG, Y. Correlation between the acoustic and porous cell morphology of polyurethane foam: effect of interconnected porosity. **Materials & Design**, v. 41, p. 319-325, 2012.

ZHOU, X.; SAIN, M. M.; OKSMAN, K. Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 56–62, 2016.

ZHU, M.; BANDYOPADHYAY-GHOSH, S.; KHAZABI, M.; CAI, H.; CORREA, C.; SAIN, M. Reinforcement of soy polyol-based rigid polyurethane foams by cellulose microfibrils and nanoclays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 6, p. 4702–4710, 2012.

ZIELENIEWSKA, M.; LESZCZYŃSKI, M.K.; KURAŃSKA, M.; PROCIAK, A.; SZCZEPKOWSKI, L.; KRZYŻOWSKA, M.; RYSZKOWSKA, J. Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol. **Industrial Chips and Products**, v. 74, p. 887-897, 2015.

ZIELENIEWSKA, M.; LESZCZYŃSKI, M. K.; SZCZEPKOWSKI, L.; BRYŚKIEWICZ, A.; KRZYŻOWSKA, M.; BIEN, K.; RYSZKOWSKA, J. Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste. **Polymer Degradation and Stability**, v. 132, n. 10, p. 78-86, 2016.