



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**NANOFIBRAS CELULÓSICAS COMO CARGA EM BIOESPUMAS RÍGIDAS  
POLIURETÂNICAS**

Eduardo Fischer Kerche  
00219850

Professor Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico(UFRGS)  
Co-Orientador: Prof. Dr. Rafael de Ávila Delucis(UFPel)

Junho de 2018

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar à minha família, a qual sempre me apoiou e, mesmo nos momentos de dificuldade e desmotivação, se apresentou ao meu lado, me ajudando, apoiando, e dando amor, como sempre.

A Deus e todos os seres celestiais e de luz que me incentivam a seguir sempre adiante, me desenvolvendo e aprimorando meus conhecimentos.

Ao professor Sandro Amico que, desde o início da graduação, me incentivou e motivou ao estudo, trabalho e desenvolvimento, não só profissional, mas também pessoal.

Ao professor Rafael de Ávila Delucis pela ajuda durante todo este trabalho e que, certamente, terei muitas outras jornadas pela frente.

A todos os colegas do GComp e do LaPol pela ajuda, partilha do conhecimento e incentivo durante a realização deste estudo.

*“La biblioteca destinada a la educación universal es más poderosa que nuestros ejércitos.”*

*José de San Martín*

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>RESUMO</b> .....	<b>4</b>
<b>2.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>5</b>
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
	3.1 <i>Objetivos gerais</i> .....	6
	3.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	6
<b>4.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>7</b>
	4.1 <i>PU expandido</i> .....	7
	4.2 <i>Polióis</i> .....	8
	4.3 <i>Diisocianatos</i> .....	9
	4.4 <i>Aditivos químicos</i> .....	10
	4.5 <i>Cargas naturais em espumas PU</i> .....	11
	4.6 <i>Espumas nanocompósitas</i> .....	11
	4.7 <i>Propriedades da reação de mistura</i> .....	12
	4.8 <i>Estrutura celular</i> .....	13
	4.9 <i>Propriedades térmicas</i> .....	13
	4.10 <i>Propriedades mecânicas</i> .....	14
<b>5.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>16</b>
	5.1 <i>Obtenção da NC</i> .....	16
	5.2 <i>Materiais e preparo das espumas PU</i> .....	17
	5.3 <i>Caracterização das espumas</i> .....	19
	5.4 <i>Propriedades térmicas</i> .....	20
	5.5 <i>Tratamento estatístico</i> .....	20
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>21</b>
	6.1 <i>TGA da NC dispersa em glicerina</i> .....	21
	6.2 <i>Reatividade do sistema poliuretânico</i> .....	21
	6.3 <i>Propriedades morfológicas das espumas</i> .....	22
	6.4 <i>Densidade aparente e propriedades Mecânicas em compressão</i> .....	25
	6.5 <i>Propriedades térmicas das espumas</i> .....	26
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>8.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>29</b>
<b>9.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>30</b>

## 1. RESUMO

Recentemente, os nanomateriais, derivados de recursos naturais renováveis, atraíram muita atenção da pesquisa em nanotecnologia, tendo como destaque os materiais nanocelulósicos. Inicialmente, foram estudadas as possibilidades de incorporação de um reforço nanocelulósico e avaliadas as propriedades reacionais do sistema poliuretânico com e sem o uso da nanocarga. Tais matérias primas, então, foram incorporadas em espumas rígidas e semi-rígidas de poliuretano (PU) processadas pelo método de expansão livre, utilizando-se uma mistura de óleo de mamona e glicerina PA e com nanocelulose (NC) previamente dispersa no aditivo, como biopoliol, com vistas a obtenção de espumas quimicamente estáveis e ecologicamente corretas. Após confecção e avaliação empírica da qualidade superficial das mesmas, foram investigadas as propriedades morfológicas e a afinidade da nanocarga com o sistema PU, mensuradas por micrografias e espectros eletromagnéticos no infravermelho, respectivamente. Também foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas. As espumas fabricadas apresentaram excelente qualidade superficial e ótima aparência, com destaque para aquelas com incorporação de NC, que apresentou maior tempo de gel e, portanto, tendo grande possibilidade de utilização para fabricação de peças com maior complexidade. Comparadas às espumas sem carga, as espumas incorporadas com NC apresentaram células maiores e mais arredondadas, com maior número de células fechadas, o que levou a uma maior homogeneidade, com menor anisotropia e densidade linear de célula. Essas diferentes propriedades morfológicas promoveram uma diminuição expressiva na densidade aparente e nas propriedades mecânicas. A NC também promoveu uma melhora na estabilidade térmica das espumas, aumentando a temperatura de início de degradação em cerca de 13%, não afetando de forma considerável a  $T_g$  das mesmas.

**Palavras-chave:** Espumas poliuretânicas, nanocelulose, nanocompósitos

## 2. INTRODUÇÃO

Espumas de poliuretano (PU) são materiais de engenharia dominantes em diversas aplicações, tais como isolamento térmico e acústico doméstico e industrial, colchões, estofados, peças estruturais, entre outros. Atualmente, a PU expandida representa cerca de um terço de todo o mercado de PU devido às suas vantagens, como ampla faixa de densidades, baixa fragilidade, fácil adesão a revestimentos e alta versatilidade para a produção de formas mais complexas [1].

A inserção de produtos de base celulósica em poliuretanos expandidos pode potencializar algumas propriedades destas espumas, devido à afinidade natural de grupos NCO, presentes em isocianatos, de grupos poliuretânicos, com as hidroxilas, presentes na celulose. Além disso, a síntese de espumas PU com ingredientes baseados em fontes biológicas, como fibras e óleos vegetais lignocelulósicos, apresenta um grande apelo ambiental [1]. O precursor dessa linha de pesquisa foi Aranguren et al. ainda em 2007, mas desde então, poucos artigos foram publicados [2].

Recentemente, os nanomateriais, derivados de recursos naturais renováveis, atraíram muita atenção da pesquisa em nanotecnologia, com destaque aos materiais nanocelulósicos, devido às suas inúmeras potencialidades para diversas aplicações, tais como, aplicações relacionadas a biomedicina, energia, ambiente e em tratamento de efluentes, além daquelas relacionadas a materiais poliméricos e compósitos [3]. Materiais nanocelulósicos têm muitas características comercialmente apreciadas, tais como dimensão nano (maior área superficial em relação ao volume), não toxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade etc [4]. Sendo assim, a nanocelulose é frequentemente considerada como o reforço renovável da próxima geração para a produção de biocompósitos de alto desempenho [5].

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivos gerais**

Obter e caracterizar espumas de poliuretano, utilizando óleo vegetal de mamona aditivado com óleo de glicerina e fibras nanocelulósicas previamente dispersas no óleo aditivo.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a incorporação de partículas nanocelulósicas como possíveis cargas em espumas poliuretânicas;
- Analisar a compatibilidade entre a NC e o sistema poliol-isocianato e as propriedades reacionais do sistema;
- Investigar características morfológicas, térmicas e mecânicas das bioespumas reforçadas.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 PU expandido

O Poliuretano (PU) expandido foi sintetizado pela primeira vez em 1937 pelo químico alemão Otto Bayer. A sua obtenção ocorre pela reação de poliadição entre um (poli)álcool, que possui grupamentos OH na extremidade de sua cadeia polimérica e um (poli)isocianato, que possui um grupamento do tipo  $-N=C=O$ . A reação entre os componentes origina ligações uretânicas (Figura 1(a)), com uma quantidade de calor envolvido de cerca de  $100-110 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

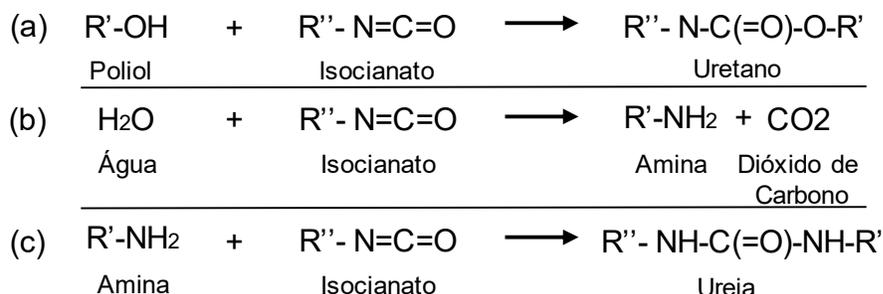


Figura 1: Reações de formação do PU e seus principais grupamentos químicos.

Além de reagirem com os grupamentos do poliálcool, os grupos NCO também podem reagir com a água presente na reação, tornando-se ela, assim, o agente expensor do sistema, originando grupamentos amina e dióxido de carbono ( $CO_2$ ) (Figura 1(b)). A forte reação entre os grupos é exotérmica, liberando uma quantidade de calor de aproximadamente  $196 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A seguir, a amina recém-formada pode reagir com o isocianato, o que gera grupos ureia (Figura 1(c)) e, enquanto isso acontece, o dióxido de carbono formado é encapsulado no interior do polímero formado, agindo como gás de expansão, causando a formação das células da espuma [6; 7]. Apesar de existirem diversas teorias sobre a formação de espumas PU, a reação de formação da mesma pode ser dividida em três etapas: primeiramente, as bolhas de gás  $CO_2$  são formadas no polímero, ainda líquido, após a formação de uma grande quantidade de bolhas, essas começam a tocar-se, gradualmente, o que ocasiona uma deformação no conjunto, fazendo que haja a formação de paredes e arestas, originando, assim, a estrutura celular da espuma, apresentada na Figura 2 [8].

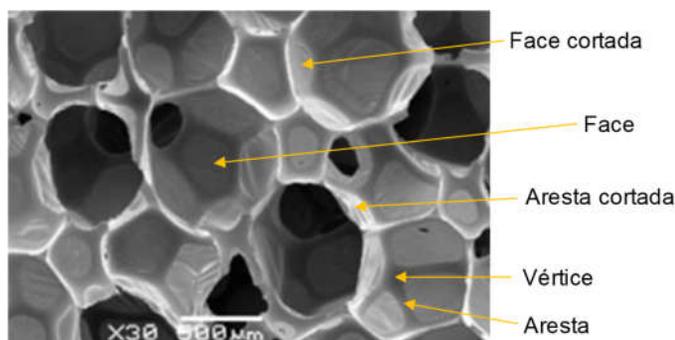


Figura 2: Micrografia ilustrativa dos típicos elementos morfológicos de espumas PU. [Adaptado de (8)].

Após saturada a formação celular, a pressão no interior do sistema faz com que haja o colapso de arestas e faces, levando a formação de células abertas, cujo tamanho é governado pelo grau de polimerização. Dependendo do grau de expansão, o polímero pode corresponder por, somente, cerca de 3% do volume total da espuma [6, 9]. A presença de grupamentos, tais como anéis aromáticos, ureias, ésteres e éteres é comum, já que tais componentes estão presentes no isocianato, além do elevado teor dos grupamentos uretânicos, formados na polimerização [10].

#### 4.2 Polióis

O polioliol utilizado para fabricação de espumas PU, corresponde a cerca de 60% em massa do sistema. Geralmente, são necessários polióis com baixa massa molar ( $450-1000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e alta funcionalidade (3 a 8), representados pelo índice de hidroxilas contidas no polioliol, devendo conter, portanto, entre 200 e 800 mg de OH por g de polioliol [9]. Polióis oriundos de poliéteres foram os mais utilizados no preparo de espumas PU até a década de 60, sendo aos poucos substituídos por polióis poliésteres. Atualmente, cerca de 90% dos polióis comercializados são poliéteres hidroxilados.

Além de atender às preocupações de cunho ambiental e à necessidade de encontrar substitutos para químicos e materiais derivados do petróleo, os bio-óleos, 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, durante a sua síntese, é essencialmente nula. Determinadas sementes, ricas em triglicerídeos, são as principais fontes da produção de biopolióis, dentre essas sementes, o óleo derivado da semente de mamona apresenta interessante característica com relação à sua natureza hidroxilada, diferentemente da maioria dos óleos vegetais encontrados na indústria, apresentando cerca de 160 mg de OH por grama de óleo [11, 12].

A mamona (Figura 3(b)) é uma matéria prima importante para a indústria química, seu óleo (Figura 3(a)), o qual consiste em mais de 90% de ácido ricinoleico (Figura 3(c)), é a principal matéria prima retirada do grão, possui uma massa molar de aproximadamente  $932 \text{ g.mol}^{-1}$ , com uma cadeia carbônica com 18 carbonos e uma hidroxila no carbono 12 [3]. No Brasil, a mamona, é cultivada principalmente na região Nordeste e seu cultivo vem crescendo ultimamente [13].

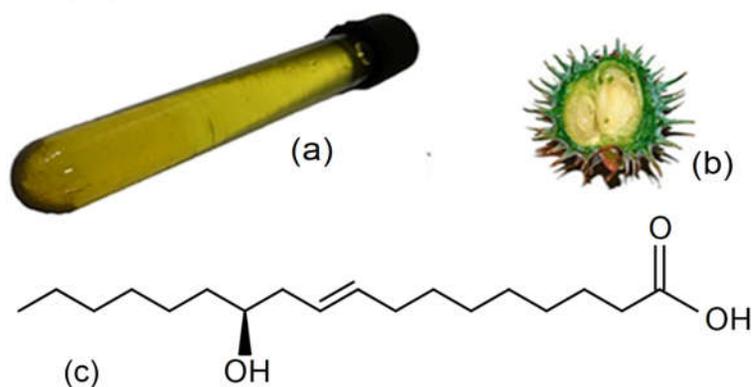


Figura 3: Aspecto físico do óleo (a) e do fruto (b) da mamona, e estrutura química do ácido ricinoleico (c) [Fonte: [1]].

Dentre as principais aplicações, em materiais poliméricos, do óleo de mamona, destacam-se aquelas destinadas à produção de PUs flexíveis, como espumas e elastômeros. Para a utilização do óleo de mamona isolado, em espumas rígidas de PU, a pré-funcionalização é necessária, já que o conteúdo de hidroxilas, como observado na Figura 4(c), não é suficientemente elevado para utilização neste fim. Para a funcionalização deste óleo, já foram reportados estudos referentes à alcoólise com a trietanolamina, sendo esta a mais comum na literatura [3].

### 4.3 Diisocianatos

Possuem estrutura aromática ou alifática e são utilizados para sintetizar tanto espumas quanto resinas PU. Os diisocianatos aromáticos apresentam vantagens, uma vez que são mais estáveis termicamente e apresentam melhor comportamento térmico. Os principais diisocianatos aromáticos utilizados industrialmente são o diisocianato de tolueno (TDI) e o diisocianato de difenilmetano (MDI). São obtidos pela nitração do tolueno, para o TDI, ou do benzeno, para o MDI, seguida da hidrogenação de seus compostos nitroaromáticos, que por sua vez, gera aminas aromáticas.

Como já reportado, diisocianatos do tipo MDI originam espumas com melhores propriedades mecânicas e menor flamabilidade, comparados aos do tipo TDI. Na produção do MDI, podem ser obtidos três isômeros estequiométricos, neutros, o 2,2'; 2,4' e 4,4'-difenilmetano diisocianato, cujas estruturas são ilustradas na Figura 4 [9].

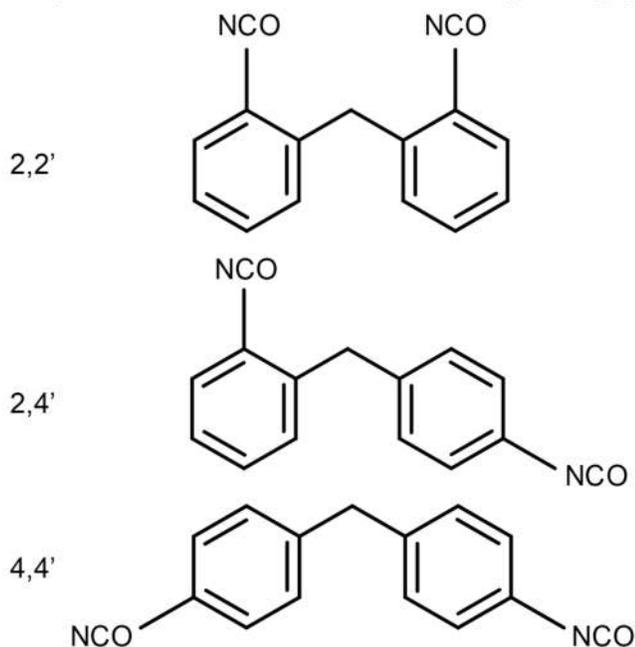


Figura 4: Principais estruturas monoméricas dos MDI's.

#### 4.4 Aditivos químicos

Componentes de baixo ponto de fusão e baixa inflamabilidade associada, tais como clorofluorcarbonos e hidro clorofluorcarbonos, são comumente utilizados como agentes expansores, a fim de otimizar as propriedades térmicas dos gases que serão encapsulados no interior da espuma, após sua fabricação [14]. Porém, tais componentes apresentam natureza tóxica, além de serem mais caros quando comparados aos utilizados para bioespumas, cujo principal agente expensor é a água, a qual possui como principal característica a geração de grupos amida devido à reação com grupos NCO do isocianato e posterior formação de ligações de uréia, o que aumenta a viscosidade do polímero, ainda quando líquido. Além destas vantagens, a utilização da água como agente expensor também diminui o esfrelamento das espumas produzidas, diminui a adesão a substratos, quando moldadas e gera CO<sub>2</sub> como subproduto da reação (não tóxico, não inflamável) [15].

A utilização de expansores de cadeia, tais como glicóis (poliglicóis, glicerol e butanodiol), os quais podem aumentar o grau de polimerização do PU, promovendo aumento no número de ramificações que podem reagir com o NCO e do número de ramificações da cadeia polimérica, é comum em bioespumas. Também podem ser utilizados, como catalisadores de reação, compostos contendo sais de potássio oriundos de ácidos carboxílicos, aminas terciárias e sais quaternários de amônio, entre outros, para 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 [15]. A quantidade de catalisador influencia diretamente a estrutura celular da espuma e, conseqüentemente seu desempenho final, ou seja, quanto maior a quantidade de catalisador utilizado, maior o número de grupos OH e NCO ativos e, conseqüentemente, maior o grau de polimerização do PU, o que gera um menor tamanho de célula e uma maior quantidade de células abertas, diminuindo o desempenho final das espumas [16]. A utilização de surfactantes, como óleo de silicone ou organosiloxanos (copolímeros enxertados do PDMS-poliéter) também é necessária, pois tais componentes regulam a viscosidade do polímero quando líquido, o que promove a formação de poros celulares mais uniformes.

Além de todos os aditivos já citados, a funcionalidade dos polióis pode também ser modificada por meio da adição de trióis, principalmente baseados em glicerol. A utilização destes componentes pode aumentar o número de ramificações através do aumento do número de hidroxilas livres para reagir com o NCO do isocianato. Porém, a utilização de blendas de óleos convencionais com glicerina é válida somente quando existir compatibilidade entre os componentes da mistura, evitando separação de fases, o que depende diretamente de suas densidades, massas molares e estruturas moleculares [6].

#### **4.5 Cargas naturais em espumas PU**

A utilização de fibras ou partículas pode ter duas motivações principais, reforços para melhorar certas propriedades ou enchimentos para diminuir o custo. De acordo com a literatura, espumas reforçadas com fibras de madeira têm apresentado maior vida útil em fadiga, maior resistência ao impacto e tenacidade, além de reduzida densidade [16].

Fibras e partículas de origem natural são biodegradáveis e renováveis, apresentam baixo custo e boas propriedades mecânicas específicas. Cargas biológicas apresentam ainda baixo impacto ambiental e pouco efeito prejudicial à saúde de pessoas envolvidas em seu processamento, diferentemente de algumas fibras sintéticas, como as de vidro, também utilizadas como reforços em espumas [14, 17].

A hidrofiliabilidade natural de fibras celulósicas, causada pelo elevado conteúdo de grupos polares em sua estrutura química, tais como 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.

#### **4.6 Espumas nanocompósitas**

Na última década, espumas com nanocargas receberam muita atenção [18]. Diversos autores fizeram estudos relacionados a introdução de elementos com tamanho nanométrico, ou com tamanho próximo ao nano, tais como microcelulose comercial [19, 20], nanocristais de celulose [21, 22], silicatos em camadas [23, 24] nanofibras de carbono [25], nanofibras providas pela desfibrilação de resíduos de cenoura [26] nanopartículas metálicas [27] e nanoargilas [28]

Foi observado que a introdução de tais elementos pode servir para homogeneização e arredondamento de células e, ainda, incrementos de até 400% no módulo de elasticidade e resistência à compressão [29]. Também há autores que observam a diminuição do tamanho de célula e a atuação de nanofibras como agentes de nucleação em espumas PU [30]

A elevada área superficial de materiais nanométricos, aliada às características de fibrilas celulósicas, as quais são as principais constituintes dos reforços das paredes celulares vegetais, podendo ter valores de módulo de elasticidade por volta dos 130 GPa [31], os tornam fortes candidatos a reforço para bioespumas. A adição de tais elementos, bem dispersos, até mesmo em pequenas quantidades (0,1 a 4% em massa), pode melhorar propriedades reacionais durante o processo de formação da espuma, o que pode aumentar propriedades mecânicas, térmicas, de resistência ao fogo, e reduzir a densidade das espumas [23, 25]. Essas propriedades combinadas com as boas propriedades térmicas e acústicas, além de excelentes propriedades mecânicas específicas referentes às espumas poliméricas, podem ser interessantes do ponto de vista científico e tecnológico. Apesar de tais vantagens, poucas publicações são encontradas na literatura sobre o efeito da nanocelulose como reforço em bioespumas PU à base de biopoliol [32].

#### 4.7 Propriedades da reação de mistura

O processo de expansão de espumas PU é analisado e avaliado conforme características observadas empiricamente, que vão desde a mistura dos reagentes até a expansão total da espuma. Cada estágio está relacionado a um fenômeno perceptível a olho nú e estes por sua vez relacionados a fenômenos imperceptíveis, tais como reológicos (natureza química) e morfológicos (natureza física). Tais estágios são descritos por meio do teste do copo, os quais correlacionam tempo de creme, de fibra, de pega livre e de expansão total com as propriedades citadas [2]

Tabela 1: Estágios da expansão de espumas PU e seus respectivos fenômenos associados [Fonte: [2]].

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

Em relação aos principais resultados reportados na literatura, a inserção de cargas e reforços frequentemente retarda a reação, aumentando o tempo de creme e de expansão total, possivelmente devido ao mecanismo de impedimento estérico, onde os grupos NCO do isocianato permanecem afastados dos grupos OH pertencentes ao polioli e ao reforço durante a polimerização [3]. Essa diminuição da reatividade do sistema PU é acompanhada pelo acréscimo de viscosidade, podendo também afetar negativamente a qualidade da mistura [3, 33].

O acréscimo de viscosidade é acompanhado por um decréscimo na expansividade da espuma, uma vez que o grau de polimerização também decresce [33]. Tal acréscimo é reportado somente quando teores acima de 10% são utilizados [34]. Além disso, partículas de dimensão nanométrica tendem a aumentar ainda mais esses tempos de reação [26], já que para um menor tamanho de partícula, maior a área superficial e o número de ligações uretânicas carga-isocianato.

## 4.8 Estrutura celular

As características morfológicas, tanto de espumas puras quanto reforçadas, influenciam diretamente as propriedades térmicas e mecânicas, já que estes variam com o tamanho de célula e o número de células fechadas. Por esse motivo, diversos estudos têm focado nesse tipo de caracterização e têm demonstrado que a adição de nanofibras e nanocristais de celulose, em quantidades acima de 10%, aumentou a anisotropia celular e o número de células abertas no sistema, devido ao aumento de aglomerações e a provável competição, para reação com o isocianato, das hidroxilas provindas do poliol com àquelas da celulose, [18], porém para baixos teores (até 1%), diferenças significativas não são observadas [26].

Entretanto, há estudos que reportam um aumento no diâmetro médio de célula e no arredondamento das mesmas, além de um decréscimo da anisotropia celular [26, 33]. Portanto, a estrutura celular possui influência direta sobre as propriedades mecânicas e térmicas, e deve ser analisada no plano perpendicular à direção de expansão das espumas [35].

Além disso, a dispersão das cargas no sistema é de extrema importância, já que, devido à dimensão nano das mesmas, essas tendem a formar aglomerados com maior facilidade, comparadas às cargas com dimensão micro, o que pode acarretar em acúmulos excessos nas paredes celulares e rompimento das células, aumentando o teor de células abertas. Se bem dispersas, as nanocargas podem aumentar a rigidez da parede celular e o tamanho de célula, diminuindo a anisotropia [26].

## 4.9 Propriedades térmicas

O conhecimento das propriedades térmicas é de extrema necessidade para espumas PU, uma vez que a maioria desses materiais são desenvolvidos visando aplicações relacionadas ao isolamento térmico. Sendo assim, a maioria dos estudos considera essa propriedade uma das principais para espumas poliuretânicas [3]. O conhecimento sobre o comportamento térmico de PUs expandidos pode esclarecer efeitos e mecanismos de degradação e até mesmo prever a durabilidade e vida útil do material [36], o que pode facilitar o desenvolvimento de técnicas de processamento de produtos e auxiliar na fabricação dos mesmos.

Diversos estudos que tratam de análises térmicas, apresentam aumento em temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), medida por análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC), estabilidade térmica, medida por análise termogravimétrica (TGA), e em  $\tan \delta$ , medida por análise dinâmico-mecânica (DMA), para espumas incorporadas de celulose, seja ela em nanocristais ou em nanofibras, devido à maior formação de sítios rígidos na estrutura poliuretânica, o que é geralmente associado a maior formação de ligações cruzadas entre o poliol e a NC [26, 30]. Segundo alguns autores, a incorporação de fibras celulósicas pode aumentar em até 30 °C a  $T_g$  de espumas PUs, devido ao aumento de barreiras para movimentos de segmentos de cadeia, tornando o polímero mais rígido [33].

Geralmente são dois os estágios principais de degradação térmica de espumas rígidas. Primeiramente, por volta de 350-357 °C, há rompimento de ligações uretânicas, o que leva a uma abrupta perda mássica, seguido, entre 420 e 456 °C, pela clivagem das ligações de ureia, chegando a uma energia de cerca de 150 kJ.mol<sup>-1</sup>, com uma lenta perda de massa [34, 37].

A adição de compostos nanométricos de base celulósica diminui a temperatura do primeiro estágio, podendo chegar a cerca de 220-250°C e não altera de forma significativa a temperatura do segundo estágio, por volta de 500 °C, atribuídos aos compostos presentes

no polioli e no isocianato, respectivamente [26, 33]. Além disso, é esperado um teor de resíduo de aproximadamente 40% em ambos os casos [3]. Há autores que associam a atuação de reforços celulósicos nanométricos ao bloqueio à transferência de calor por radiação ou como barreiras de difusão, o que pode aumentar o valor das temperaturas, tanto do primeiro quanto do segundo estágio. [22]. Em termos gerais, a estabilidade térmica, medida por análises Termogravimétrica, de espumas carregadas é de difícil compreensão sob atmosfera de ar, devido à baixa condutividade térmica das fibras nessa condição, sendo assim requerida uma atmosfera inerte.

#### **4.10 Propriedades mecânicas**

Espumas reforçadas apresentam, geralmente, incremento em propriedades mecânicas em compressão. Diversos autores citam como uma vantagem a incorporação de elementos de tamanho nanométrico, podendo chegar a 400% em aumento no módulo de elasticidade [29], porém há autores que observaram um aumento na ductilidade e diminuição no módulo e resistência à compressão de espumas com a inserção de nanofibras acima de 1%, explicado pelo efeito de aglomeração da mesmas [26].

Os mecanismos de falha, seguem o típico mecanismo de transferência de tensão ao longo da interface atribuído a compósitos poliméricos convencionais. Sendo, portanto, as propriedades mecânicas de espumas reforçadas dependentes das características da carga e da adesão interfacial carga-matriz. Conforme alguns autores, a utilização de bio-óleos ou óleos derivados do petróleo não alteram de forma significativa esta propriedade [21, 33].

Sob compressão, a deformação da espuma em sua zona elástica é restrita a cerca de 5 a 15%, devido à menor mobilidade conferida pela presença de cargas anexadas à parede celular polimérica, independente da dimensão (micro ou nano) do reforço utilizado. 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 5) [33].

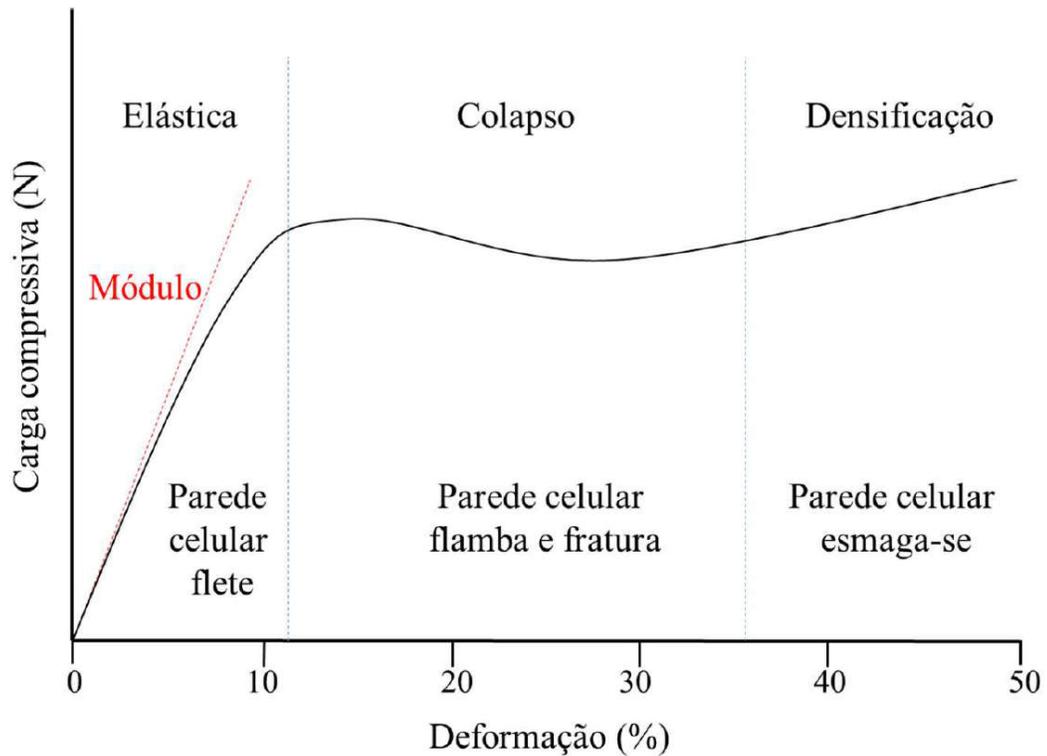


Figura 5: Típico gráfico carga compressiva versus deformação para espumas PU sob compressão. [Fonte: [33]].

A elevadas deformações, as células passam a apresentar fraturas, colapsando-se, sendo, portanto, a atuação da carga menos eficiente, devido à compactação do material. Nesse contexto, o módulo de elasticidade é a propriedade mecânica mais importante. [38].

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Obtenção da NC

Nanofibras celulósicas podem ser obtidas por meio de diversos processos ou combinações entre estes processos. Dentre os mais utilizados industrialmente, é possível citar os químicos, enzimáticos e físicos [39]. A utilização de processos físicos vem crescendo ultimamente, pelo fato destes apresentarem maior simplicidade e por consequência um menor custo em relação aos demais. Nestes processos, a desfibrilação da celulose ocorre devido a forças cisalhantes que promovem a abertura de superfícies anteriormente situadas no interior das fibras, causando um aumento superficial e uma diminuição do tamanho de fibra de ordens de grandeza de micro para nano. Essa redução de tamanho, proporciona uma melhor interação entre as fibrilas, o que confere um aumento da resistência interfibrilar [40, 41]. As fibrilas obtidas por desintegração da parede celular recebem classificação de NC quando possuem largura média na faixa de 5 a 50 nm [42].

A NC utilizada para este trabalho foi obtida no Centro Nacional de Pesquisa de Florestas (Embrapa – Colombo (PR)), a partir da polpa de celulose branqueada, que foi dispersa em água destilada (2 - 3% em massa) e homogeneizada em um liquidificador de laboratório. Após isso, a mistura é passada por um moinho coloidal de pedras, Masuko (SuperMass Colloider) desfibrilador (Figura 6(a)), contendo um disco rotativo e um fixo (Figura 6(b)) com uma abertura ajustável entre eles, para que, por meio de contato mecânico e cisalhamento, haja a desfibrilação da parede celulósica. Realiza-se entre 15 e 20 passes, sendo o passe equivalente a um ciclo completo de passagem, a uma velocidade de 1500 rpm, até se obter uma suspensão com aspecto de gel, obtém-se, assim, uma suspensão estabilizada de nanofibrilas de celulose dispersa em água. [43].

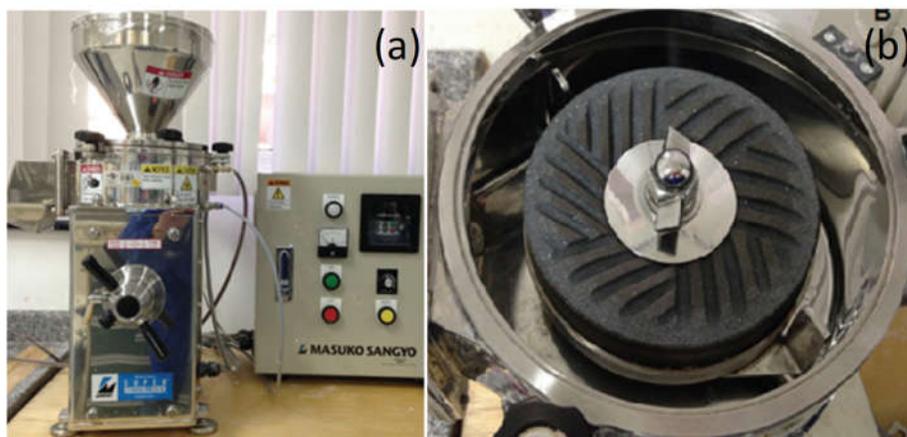


Figura 6: (a) Moinho de pedras utilizado; (b) Pedra de moagem inferior móvel do moinho. [Fonte: [43]].

A seguir, muda-se o solvente para glicerina, por centrifugação da suspensão aquosa, adicionando-se glicerina e agitando-se novamente a 3000 rpm para ressuspender a NC na glicerina. Repete-se este processo três vezes, para se obter ao final uma suspensão de celulose em glicerina (Figura 7(a)). A NC obtida ao final do processo possui diâmetro entre 4 e 6 nm, como pode ser observado na Figura 7(b).

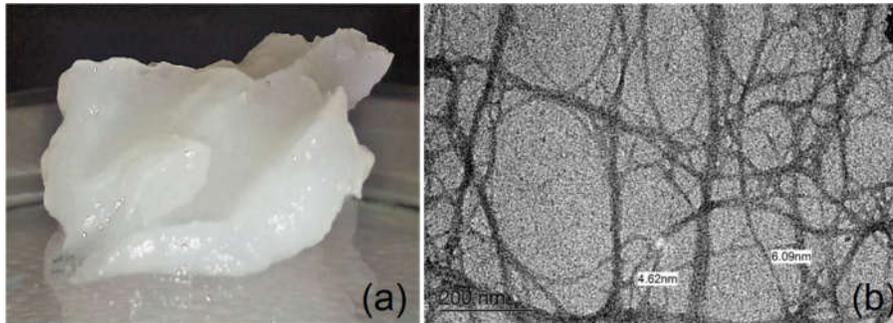


Figura 7: Fibras de NC (4%) dispersas em óleo de glicerina (a) e Micrografia eletrônica de transmissão de NC de Eucalyptus sp. obtida por desfibrilação mecânica. [Fonte: [43]].

## 5.2 Materiais e preparo das espumas PU

As formulações empregadas para o preparo das espumas PU no presente estudo foram otimizadas por meio de testes que partiram de metodologias consultadas na literatura [44]. O principal aspecto a ser ajustado foi a quantidade de agente expensor (água destilada) utilizado, o qual foi definido como o teor de umidade do triol (glicerina recebida com NC) adicionado ao polioli (óleo de mamona). As formulações utilizadas deram origem a espumas com bons níveis de rigidez e ótimo aspecto superficial, ambos observados empiricamente.

O óleo de mamona, adquirido da empresa Ecopol Reciclagem de Polímeros Ltda. (Farroupilha, RS, Brasil), e a glicerina PA, para as espumas sem NC, da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda., foram utilizados em uma proporção de 3:1 como um biopolioli. O etileno glicol, adquirido da empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (Diadema, SP, Brasil), foi utilizado como extensor de cadeia. O Isotane DM, adquirido na Polysystem Indústria e Comércio de Poliuretano (Porto Alegre, RS, Brasil), foi usado como MDI polimérico. O Tegoamin® DMEA e o Tegostab® B8404 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, o teor de OH do polioli (Equação 1) e do extensor de cadeia (Equação 2) a ser utilizado, foram teoricamente determinados, e fixou-se a razão NCO/OH (Equação 3), numericamente igual 1,2, já previamente estabelecido como uma razão ótima para fabricação das bioespumas [1], o que possibilitou definir o nível necessário de grupos NCO do MDI a serem utilizados (Equação 4).

$$\%OH = [(\%OH_{gli} \cdot 3) \cdot 0,25] + [(\%OH_{om}) \cdot 0,75] \quad (1)$$

$$EOH = \frac{M_{pol} \cdot \%OH_{pol}}{MM_{KOH}} + \frac{MEG \cdot 2}{MMEG} \quad (2)$$

$$ENCO = 1,2 \cdot EOH \quad (3)$$

$$ENCO \cdot INCO = \frac{\text{Partes}}{\text{g de diisocianato}} \quad (4)$$

Onde: %OH= percentual de hidroxilas; POL= polioli; GLI= glicerina PA/com NC; OM= óleo de mamona; E= equivalente; m= massa; MM= massa molar; EG= etileno glicol; KOH= hidróxido de potássio; INCO = índice de grupos NCO.

Polímeros e compósitos baseados no PU expandido foram preparados pelo método de expansão livre. Os componentes utilizados, e suas respectivas dosagens são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Quantidade de cada componente na formulação das espumas.

Componente	Quantidade (%mássico)
Óleo de mamona	20,12
NC/glicerina	0,690
Extensor de cadeia	0,298
Surfactante	0,074
Agente expansor (para glicerina PA)	0,350
Catalisador	0,059
MDI	6,884

No procedimento de mistura, o polioli, juntamente com os aditivos utilizados para confecção das espumas (Figura 8 (a)), foram homogeneizados por agitação mecânica por 120 s a 1000 rpm. Na sequência, o MDI foi adicionado (Figura 8 (b)), o qual foi novamente misturado mecanicamente por mais 180 s. A mistura resultante foi vertida em um molde aberto de madeira, de volume igual a 4,32 L, revestido com papel pardo, utilizado como agente desmoldante. Após 24 h, o PU obtido (Figura 8 (c)) foi pós-curado a 60 °C por 2 h em estufa com circulação forçada de ar. Seguindo estudos prévios, as espumas finais foram condicionadas sob 65% de umidade relativa do ar e 20 °C (condições atmosféricas médias) por 2 semanas [11] e então destinadas às etapas de corte e caracterização. O percentual mássico correspondente de NC contido na bioespuma foi de 0,27%.

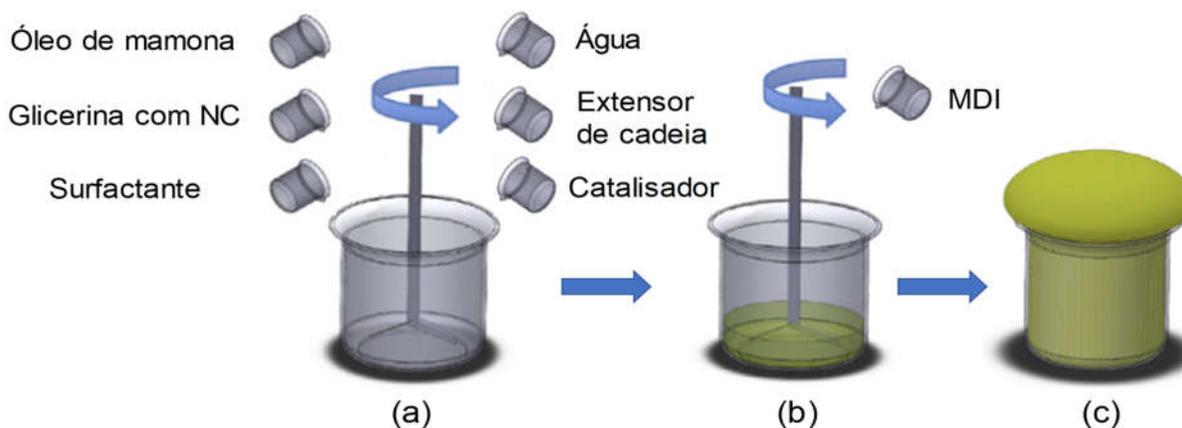


Figura 8: Ilustração da preparação das espumas PU carregadas.

### 5.3 Caracterização das espumas

A estrutura química das espumas foi analisada por espectroscopia no infravermelho a fim de avaliar a formação dos principais grupamentos químicos do PU e se houve reação completa entre o isocianato e o poliols. Assim, leituras em amostras em forma de pó foram analisadas em um equipamento da marca Bruker, modelo Alpha, seguindo um total de 32 varreduras numa faixa entre 1000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , em uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A fim de facilitar a obtenção dos espectros, as cargas em forma de pó foram previamente misturadas em KBr, convertidas em pastilhas e secas a uma temperatura de 60 °C, durante 1 h.

Características morfológicas foram avaliadas, tais como: diâmetro médio de célula, índice anisotrópico (Equação 5) e densidade linear de célula (DLC). Para o cálculo da DLC, utilizou-se a Equação 6 [38]. Obteve-se micrografias das faces paralelas à direção de expansão, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento da marca Jeol, modelo JSM 6060.

$$\text{Índice Anisotrópico} = \frac{L_{\text{cel}} - W_{\text{cel}}}{L_{\text{cel}}} \quad (5)$$

$$\text{DLC} = \left( \frac{n \cdot M^2}{A} \right)^{3/2} \quad (6)$$

Onde:  $L_{\text{cel}}$  = comprimento de célula;  $W_{\text{cel}}$  = 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, com dimensões de 50 × 50 × 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, estas 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, conforme a norma), calculados de acordo com as Equações 7 e 8, respectivamente.

$$E_c = \frac{L \cdot T}{A \cdot S} \quad (7)$$

$$\sigma_c = \frac{L}{A} \quad (8)$$

Onde:  $E_c$  = módulo de elasticidade em compressão (Pa),  $\sigma_c$  = resistência à compressão (Pa);  $C$  = carga a 13% de deformação (N);  $E$  = espessura do corpo de prova (m);  $A$  = área transversal (m);  $d$  = deformação (m).

#### **5.4 Propriedades térmicas**

Análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento da marca TA Instruments, modelo Q50. Foi empregada atmosfera inerte de gás nitrogênio em uma faixa de temperatura entre 25 e 650 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> de acordo com a norma ASTM D7582.

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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> em modo rampa.

#### **5.5 Tratamento estatístico**

As propriedades morfológicas e mecânicas deste estudo foram submetidos a testes de normalidade (Teste T) antes da aplicação de análises de variância simples (ANOVA), que se seguiram de testes de médias LSD de Fisher com 1 e 5% de significância.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 TGA da NC dispersa em glicerina

Os resultados de teor de umidade, obtidos por análise TG (Figura 09), mostram que a glicerina utilizada é composta por cerca de 52% de matéria volátil. Tal aspecto engloba, além da umidade contida na mistura, os principais compostos da NC, isto é, os polissacarídeos (como a celulose e as hemiceluloses). Além disso, observa-se um pico na DTG em cerca de 210°C, correspondente ao glicerol, com cerca de 41% em massa. Estes aspectos, principalmente o teor de umidade, condicionaram o percentual de água empregado para fabricar as espumas com glicerina PA. Os compostos remanescentes, acima de 250°C, foram considerados resíduo, ou seja, cerca de 2,5% [45].

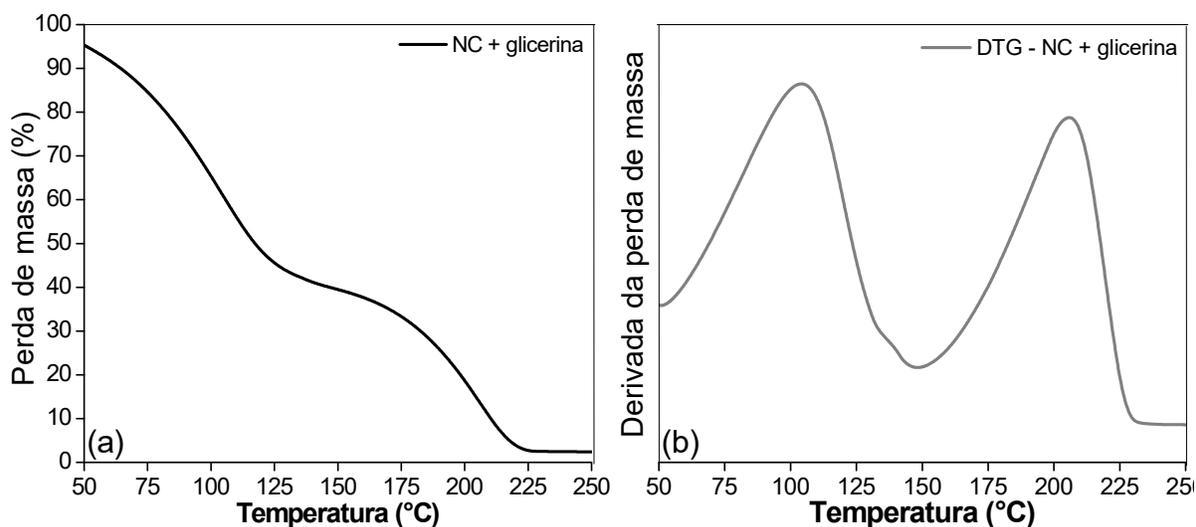


Figura 9: Termograma (a) e derivada da perda de massa (b) da mistura NC e glicerina.

### 6.2 Reatividade do sistema poliuretânico

Com base na Tabela 3, verificam-se incrementos significativos em todos os tempos de reação, devido a incorporação das nanocargas, com destaque para o tempo de fibra (238% maior). Esse maior tempo de polimerização provavelmente se deve ao impedimento estérico ocasionado pela NC durante a polimerização, dificultando a reação entre os grupamentos NCO do isocianato e os OH do polioliol [3]. O tempo de fibra é um indício do tempo de gel e o efeito retardado pode ser interessante para casos típicos de produção de espumas de poliuretano em moldes metálicos, onde um maior tempo de gel favorece um preenchimento homogêneo do mesmo. Esse comportamento ainda pode ser vantajoso no processo de polimerização *in situ* ou na produção de peças em formatos complexos, onde um maior tempo de gel favorece uma melhor conformação da peça.

Tabela 3: Principais tempos de reação observados nas espumas rígidas.

	Tempo de creme (s)	Tempo de Fibra (s)	Tempo de pega livre (s)	Tempo de expansão total (s)
PU-Puro	30	140	168	208
PU-NC	210	582	742	812

### 6.3 Propriedades morfológicas das espumas

Um adequado aspecto superficial, para ambas espumas, é observado por microscopia óptica (80x) (Figura 10), pode-se observar, também, um tom aparentemente mais amarelado para as espumas com incorporação da NC. Tais resultados assemelham-se aos observados na literatura para espumas carregadas [1].

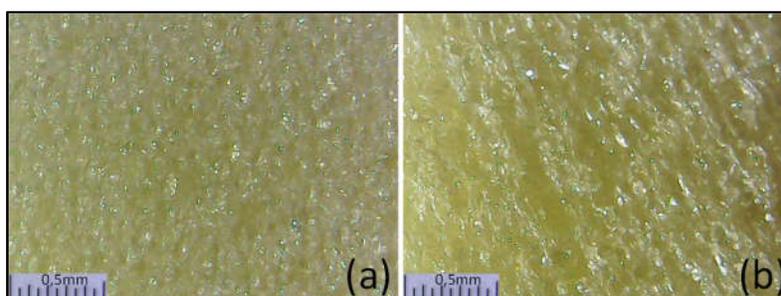


Figura 10: Imagens de microscópio óptico do PU-Puro(a) e PU-NC.(b).

A Figura 11 mostra os espectros de infravermelho para as espumas pura e carregada. Os principais picos referentes às ligações uretânicas são observados em cerca de  $3310\text{ cm}^{-1}$  e  $1513$  a  $1319\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos a vibrações do tipo NH e  $\text{NH}_2$ , respectivamente [46]. Também é observada a presença de bandas em cerca de  $2275\text{ cm}^{-1}$ , referentes a isocianatos não reagidos, os quais são mais evidenciados na espuma com NC, justificado pelo impedimento estérico causado pelas cargas e pelo excesso de isocianato utilizado na confecção das mesmas, o qual não foi extinto, mesmo com o processo de pós cura. Além disso, observa-se, para ambas espumas, outros picos evidenciados na faixa de  $1708$  a  $1725\text{ cm}^{-1}$ ,  $1219\text{ cm}^{-1}$ ,  $1042\text{ cm}^{-1}$ , relativos a carbonilas  $\text{C}=\text{O}$ , estiramentos vibracionais do tipo C-N e ligação C-O em seguimentos flexíveis oriundos do polioliol, respectivamente. Finalmente, grupos aromáticos foram identificados com base nos picos em  $3000\text{ cm}^{-1}$ , referente a ligações C-H de alcenos aromáticos e em picos menos intensos, na faixa de  $1000$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ , comuns em espumas poliuretânicas [47].

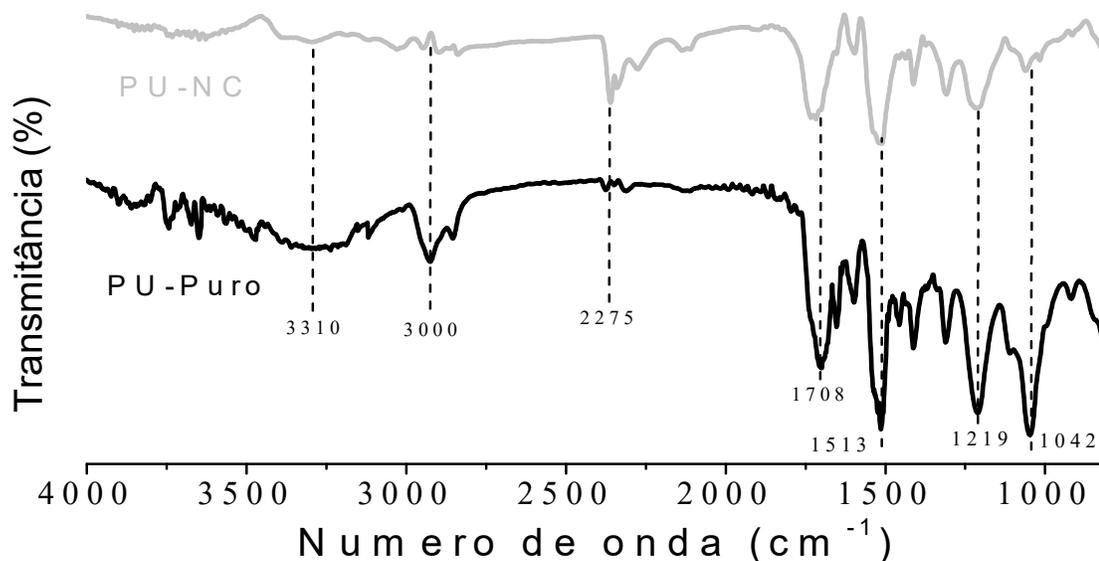


Figura 11: Espectros no infravermelho dos PUs puro e NC.

As estruturas celulares, assim como todos os cálculos referentes a morfologia das espumas, podem ser observados, respectivamente, nas Figuras 12 e 13. A partir das micrografias, pode-se observar, para a espuma não carregada (Figura 12(a)), uma estrutura microcelular mais heterogênea, composta por poros menores, de formato mais elíptico, orientadas na direção de expansão da espuma, e maior quantidade aparente de células abertas. Esse maior número de células abertas em comparação às espumas NC pode ser devido à reação mais vigorosa na espuma pura, o que pode causar um maior grau de expansão e por consequência rompimento das paredes celulares adjacentes.

Comparativamente, as espumas carregadas (Figura 12(b)) apresentaram um maior diâmetro de célula, assim como células de formato mais circular provavelmente devido à menor vigorosidade de expansão da espuma, ocasionado pelas cargas [1, 18]. Também se observa que as espumas carregadas apresentaram um maior número de células fechadas, comparadas ao PU puro, o que parece indicar uma melhor formação celular. Além disso, observa-se na Figura 12(c) que há deposição do reforço no interior da parede celular da espuma, de modo similar ao já reportado na literatura para espumas carregadas com celulose [48]. Esse efeito indica uma boa afinidade do sistema PU-NC [3].

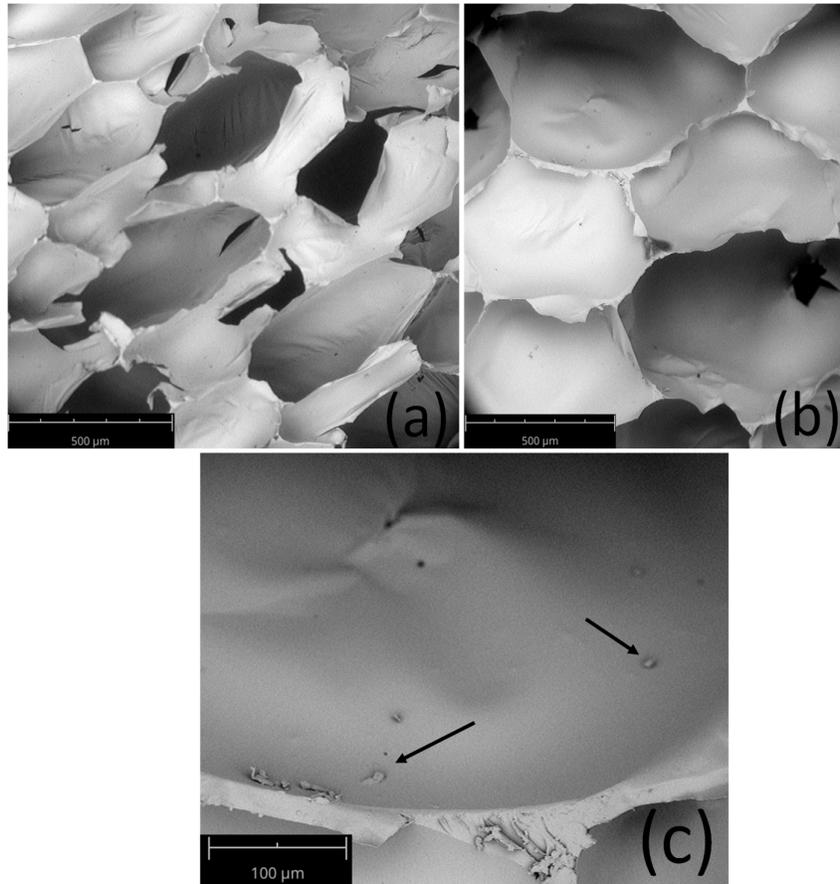


Figura 12: MEV das espumas Pura (150x) (a) e com NC (145x) (b) (450x) (c).

A partir das análises morfológicas, pode-se indicar que as espumas carregadas apresentaram um decréscimo de cerca de 60% no índice anisotrópico (Figura 13(a)) atribuído, novamente, ao impedimento estérico causado pelas cargas durante a polimerização. Esse comportamento era esperado e já foi reportado na literatura, para espumas reforçadas com NC [18]. Tal fenômeno pode ser atribuído à dimensão nano das cargas incorporadas, as quais podem promover a formação de ligações cruzadas entre os grupos NCO do isocianato e OH da carga celulósica. Também se observa, na Figura 13(b), variações significativas do diâmetro médio de célula (aumento de 30%) e da densidade linear (diminuição de 160%) (Figura 13(c)). Tais resultados corroboram com aqueles observados para as micrografias, onde observa-se, para as espumas com NC, uma célula maior e por consequência menos células ocupando o mesmo espaço na micrografia.

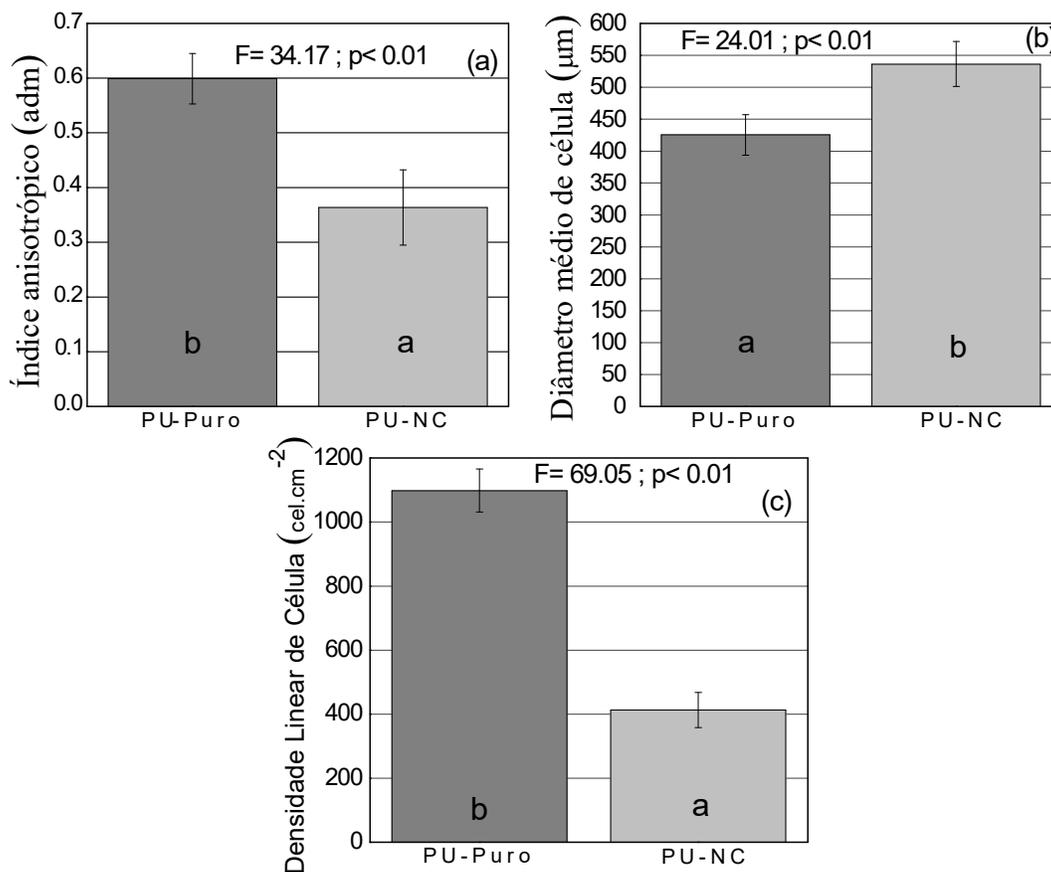


Figura 13: Propriedades morfológicas das espumas PU pura e com NC.

#### 6.4 Densidade aparente e propriedades Mecânicas em compressão

Os resultados para densidade aparente, assim como as propriedades mecânicas, com e sem a carga nanocelulósica podem ser observados na Figura 14. O maior tamanho de célula das espumas com incorporação da NC levou a uma menor quantidade de material para um mesmo volume de espuma, promovendo uma diminuição estatisticamente significativa (cerca de 100%) na densidade aparente (Figura 14 (a)) em relação às espumas puras. O maior diâmetro de célula das espumas com NC afetou diretamente esta propriedade já que poros maiores e mais volumosos comportam menos material polimérico.

Os valores de resistência a compressão e módulo de elasticidade podem ser observados na Figura 14 (b) e (c), respectivamente. O decréscimo na resistência (cerca 100%) e no módulo (cerca de 40%) podem ser justificados pelo decréscimo na densidade aparente. Porém, quando se observam os resultados em resistência específica (Figura 14 (d)), não houve diferença estatisticamente significativa. Esses resultados podem ser atribuídos ao provável menor grau de polimerização das espumas carregadas com NC, indicado pelos maiores tempos de reação observados. Assim, as cargas possivelmente atuaram como sítios de nucleação, incrementando a resistência e a rigidez da estrutura celular como um todo.

Observa-se, ainda, que os resultados discutidos acima assemelham-se em relação aos encontrados na literatura para bioespumas PU puras e com NC, isto é, diâmetro de célula a partir de 66 μm [21] e resistência à compressão a partir de 54 kPa [16, 21, 26, 33].

Não ocorrendo para valores de módulo em compressão, entre 4,9 e 7,0 MPa [26, 35], porém, tais autores encontram valores maiores para densidade aparente (entre 50 e 140 kg/m<sup>3</sup>), justificando tais resultados. As espumas PU- NC e PU- Puro produzidas foram classificadas, segundo norma E1730, do tipo 1 (densidade até 41,6kg/m<sup>3</sup>) do tipo 2 (densidade até 55,7 kg/m<sup>3</sup>) respectivamente, podendo ambas serem utilizadas para confecção de painéis estruturais.

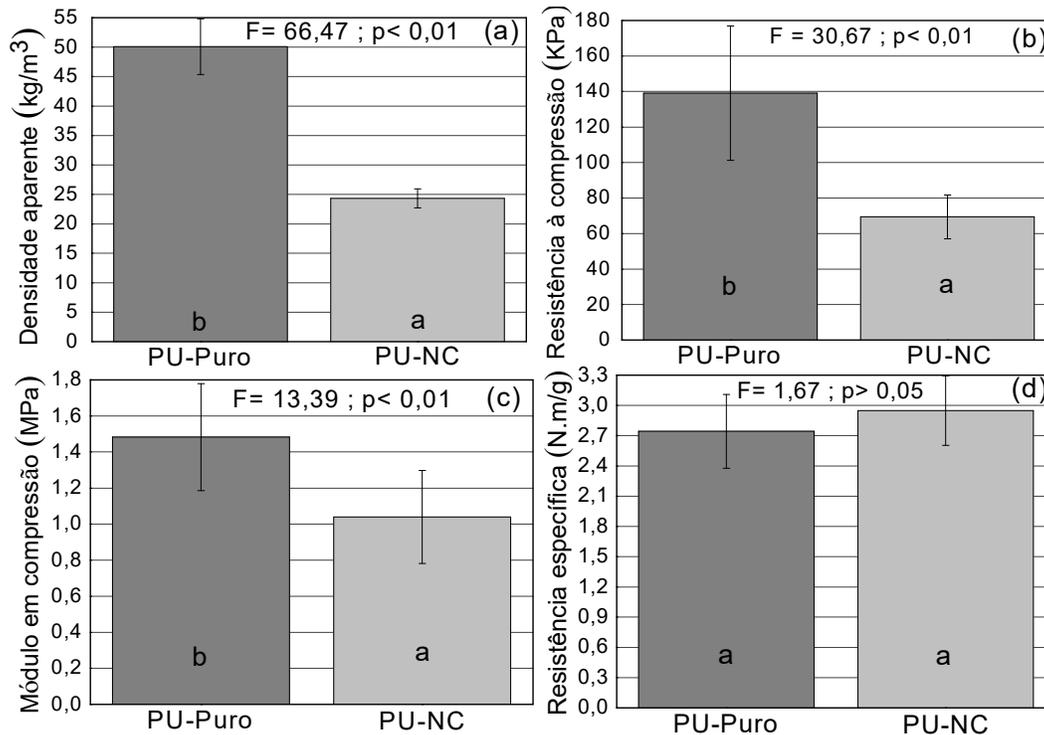


Figura 14: Densidade aparente e propriedades mecânicas em compressão das espumas PU.

### 6.5 Propriedades térmicas das espumas

A Figura 15 (a) e (b) exibe os perfis de perda de massa e derivada da perda de massa, respectivamente, e um quadro comparativo dos principais eventos térmicos para melhor visualização. A liberação de produtos voláteis em comparação ao PU puro aumentou consideravelmente, conforme indica o acréscimo no valor de T<sub>2%</sub>, com a incorporação da NC, apesar do baixo teor da nanocarga. Esse aumento de temperatura pode ser atribuído ao maior tamanho de célula para o PU- NC, como observado nas micrografias, os quais podem aprisionar maior conteúdo de matéria volátil no interior da espuma, também indicando uma boa interação da NC com o sistema PU, já que nessa temperatura a nanocarga é degradada.

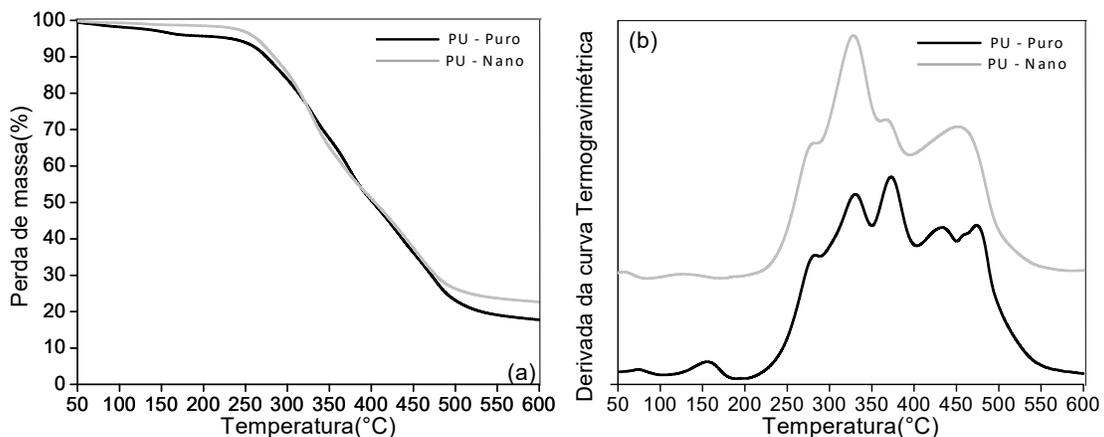
Além disso, a incorporação do reforço conferiu um retardo na degradação térmica inicial do PU, na faixa entre 230-260 °C (T<sub>5%</sub>), o que pode estar vinculado ao seu maior grau de polimerização, já que, nessa temperatura ocorre a quebra de ligações uretânicas [34]. Essa faixa de temperatura (próxima a 250 °C) é também importante para espumas rígidas, uma vez que, em aplicações tais como construção civil, em que algumas vezes se utiliza uma camada asfáltica selante, a espuma, em questão, deve suportar temperaturas por volta

dos 250 °C ou maiores, durante intervalos curtos de tempo, sem apresentar defeitos que comprometam a estrutura

Nas curvas referentes à derivada da perda de massa, observa-se que a espuma incorporada com NC apresentou um pico mais acentuado por volta dos 330 °C, comprovando a maior afinidade dos grupos NCO, que possuem sua degradação até cerca de 350 °C [33, 34], com a nanocarga, diminuindo o teor de surfactantes livres encapsulados e, portanto, promovendo a diminuição dos outros dois picos observados no PU puro.

A maior estabilidade térmica das espumas incorporadas com NC pode, ainda, ser confirmada pelo aumento no valor da  $T_{50\%}$ , definida entre 400-415 °C. Houve um leve aumento, em torno de 1%, nas espumas carregadas, o que sugere uma maior rigidez molecular, apesar do baixo teor de carga utilizado. Tal temperatura está relacionada à decomposição estrutural de cadeias orgânicas, principalmente regidas pelo mecanismo de clivagem de grupamentos de ureia [33, 34] a qual é, portanto, diminuído com a incorporação da nanocarga.

A espuma com incorporação do reforço apresentou nível de resíduo cerca de 4% maior que para a espuma pura. Tal resultado é similar ao observado na literatura e pode estar relacionado às cinzas referentes à celulose [33].



	$T_{2\%}$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Resíduo(%)
PU-Puro	119	234	402	18
PU-NC	232	265	406	22

Figura 15: Termogramas (a), derivada da perda de massa (b) e temperaturas referentes aos principais eventos térmicos e teor de resíduos das espumas rígidas.

A Figura 16 mostra as curvas de DSC para os dois aquecimentos, além dos valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ s) para as espumas pura e com NC. Ambas produziram curvas DSC com perfis similares, indicando uma similar estrutura química no tocante às principais macromoléculas encontradas para espumas poliuretânicas [49].

Observa-se ainda que a  $T_g$  para a espuma carregada foi sensivelmente alterada para um valor negativo de temperatura, o que pode indicar uma mudança em relação à separação entre as fases constitucionais das espumas, causada provavelmente pela presença das nanocargas, as quais provocam um certo impedimento estérico na fase de polimerização embora ligações cruzadas possam ter causado um efeito contrário, evitando uma diminuição ainda maior na  $T_g$  [47].

Observando-se o formato da curva para o primeiro aquecimento (Figura 16(a)), percebe-se um maior pico endotérmico (próximo a 75°C) para a espuma com NC, que pode ser atribuído a maior quantidade de voláteis aprisionados na estrutura celular, o que está diretamente relacionado à sua estrutura celular composta por maiores poros, em comparação ao PU puro. Tais fatores não são observados no segundo aquecimento (Figura 16(b)), já que toda matéria volátil desaparece.

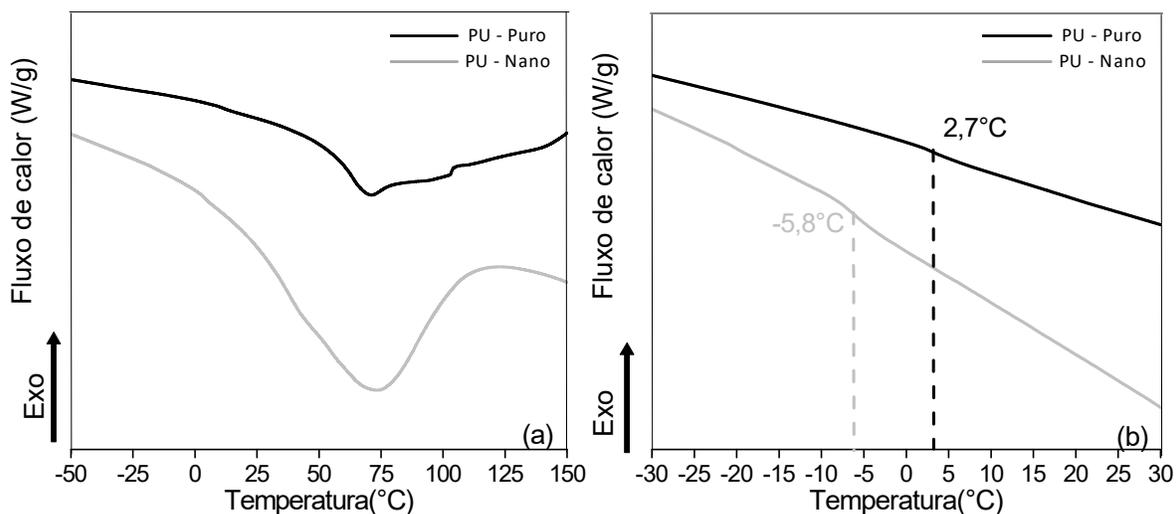


Figura 16: Curvas DSC, referentes ao primeiro (a) e segundo (b) aquecimentos, com Temperaturas de transição vítrea das espumas rígidas.

## 7. CONCLUSÃO

Bioespumas rígidas quimicamente estáveis foram preparadas com sucesso, via expansão livre, utilizando-se uma mistura de óleo de mamona e glicerina PA e com incorporação de NC previamente dispersa, como biopoliol.

Micro e nanofibras de celulose foram reportadas como materiais promissores na utilização como reforço para espumas poliuretânicas, modificando propriedades expansivas da espuma, diminuindo a anisotropia celular e aumentando o tamanho da célula, reduzindo a densidade linear de célula.

As espumas confeccionadas apresentaram expressiva diminuição de densidade, apesar do baixo teor de carga utilizado, os quais justificam os menores valores de resistência e módulo em compressão apresentados. Contudo houve igualdade estatística em termos de resistência mecânica específica. Além disso, a incorporação das nanocargas conferiu uma maior estabilidade térmica às espumas, com um aumento da temperatura de início de degradação em decorrência do mecanismo de impedimento estérico causado pela carga durante a polimerização, não afetando de forma significativa a Tg.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A variação no teor de NC na glicerina utilizada e a confecção das espumas sob confinamento (fabricação industrial), o qual modificaria as propriedades morfológicas e densidade das espumas e, por consequência, suas propriedades mecânicas, trariam mais esclarecimentos do efeito da carga sobre as propriedades das espumas.
- A avaliação referente à estabilidade dimensional, absorção de água, resistência a fotodegradação e flamabilidade são necessárias para certas aplicações. Também poderiam ser avaliados, quando se considera aplicações técnicas, o potencial quanto ao isolamento acústico e elétrico.
- A análise do comportamento viscoelástico desses materiais pode ser interessante, o que, inclusive, poderia ser adaptado em ensaios de fluência realizados em um analisador dinâmico-mecânico (DMA).
- Tendo em vista que as espumas obtidas no presente estudo satisfazem os requisitos previstos pela ASTM E1730 para espumas estruturais designadas a compor chapas de isolamento em núcleos de painéis leves, a fabricação dos mesmos seria interessante, especialmente se protegidas por faces que mantenham o apelo ecológico idealizado até o momento.

## 9. REFERÊNCIAS

1. 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.
2. 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**, Novembro 2016, Natal.
3. 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.
4. MONDAL, S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, n. 1, p. 301–316, 2017.
5. DONIUS, A. E., LIU, A., BERGLUND, L. A., & WEGST, U. G. K. Superior mechanical performance of highly porous, anisotropic nanocellulose–montmorillonite aerogels prepared by freeze casting. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 37, n. 1, p. 88–99, 2014.
6. 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.
7. 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, n. 1, p. 317–329, 2016.
8. 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.
9. HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Lignin Structure, Properties, and Applications. In: ABE, A.; DUSEK, K.; KOBAYASHI, S. **Biopolymers**, cap. 1, p. 1, 2010.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. SUINAGA F., SILVA O, COUTINHO W. Cultivo de sisal na região semi-árida do nordeste brasileiro. **Embrapa Algodão**. 2006. Acesso em 18-06-2018.

14. 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 CO<sub>2</sub>- and HFC-245fa-blown glass-fiberreinforced polyurethane foams. **Composites Part B: Engineering**, v. 93, n. 1, p. 317–327, 2016.
15. KURAŃSKA, M.; PROCIAK, A.; TORGAL, F. P.; BURATTI, C.; KALAISELVAM, S.; GRANQVIST, C.; IVANOV, V. Bio-based polyurethane foams for heat-insulating applications. Nano and Biotech Based Materials for Energy Building Efficiency. In: **Springer International Publishing Switzerland**, cap. 12, p. 357-373, 2016.
16. 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.
17. ÖZGÜR SEYDIBEYOĞLU, 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.
18. SVAGAN, A. J.; SAMIR, M. A. S. A.; BERGLUND, L. A., Biomimetic Foams of High Mechanical Performance Based on Nanostructured Cell Walls Reinforced by Native Cellulose Nanofibrils. **Advanced Materials**, v. 20, n. 1, p. 1263–1269, 2008.
19. 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.
20. 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.
21. ZHOU X., SAIN M. M., OKSMAN K. Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals. **Composites: Part A**, v. 83, n. 1, p. 56-62, 2016.
22. SEPTAVANI, 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, n. 1, p. 114–121, 2017.
23. C. ZENG, X. HAN, L. J. LEE, K. W. KOELLING, D. L. TOMASKO. Nanocomposite Foams Prepared Using Carbon Dioxide. **Advanced Materials**, v.15, p.1743-1747, 2003.
24. M. CHEN, B. CHEN, J. R. G. EVANS, Novel thermoplastic starch–clay nanocomposite foams. **Nanotechnology**, v.16, n. 1, p.2334, 2005.
25. L. J. LEE, C. ZENG, X. CAO, X. HAN, J. SHEN, G. XU. Polymer nanocomposite foams. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 15; 16, p. 2344, 2005.
26. ZHOU X., SETHI J., GENG S., BERGLUND L., FRISK N., AITOMAKI Y., SAIN M. M., OKSMAN K. Dispersion and reinforcing effect of carrot nanofibers on biopolyurethane foams. **Materials and Design**, v. 110, n. 15, p. 526-531. 2016.

27. E. MUÑOZ, M. de VAL, M. L. RUIZ-GONZÁLEZ, C. LÓPEZ-GASCÓN, M. L. SANJUÁN, M. TERESA MARTÍNEZ, J. M. GONZÁLEZ-CALBET, G. F. DE LA FUENTE, M. LAGUNA. Gold/carbon nanocomposite foam. **Chemical Physics Letters**, v.420, n. 1, p.86-89, 2006.
28. LIANG K., SHI Q. S. Nanoclay Filled Soy-Based Polyurethane Foam. **Journal of Applied Polymer Science**. v 119, n. 1, p. 1857–1863, 2011.
29. HONG H. J., LIM J. S., HWANG J. Y., KIM M., JEONG H. S., PARK M. S. Carboxymethylated cellulose nanofibrils (CMCNFs) embedded in polyurethane foam as a modular adsorbent of heavy metal ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, n. 1, p. 136-142, 2018.
30. 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, n. 15, p. 114-121, 2017
31. SAKURADA, Y. NUKUSHINA, T. ITO, J. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers banner**. v. 57, n. 165, p.651-660, 1962.
32. LI Y, RAGAUSKAS AJ. Ethanol organosolv lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanowhiskers. **Royal Society of Chemistry**, v. 2, n. 8, p. 3347–51, 2012.
33. 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.
34. 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.
35. GAMA N., COSTA L.C., AMARAL V., FERREIRA A.,TIMMONS A. B. Insights into the physical properties of biobased polyurethane/expanded graphite composite foams. **Composites Science and Tecnology**, v. 138, n. 18, p. 24-31. 2017.
36. HATAKEYEMA, H.; TANAMACHI, N.; MATSUMURA, H.; HIROSE, S.; HATAKEYAMA, T. Bio-based polyurethane composite foams with inorganic fillers studied by thermogravimetry. **Thermochemica Acta**, v. 431, n. 1-2, p. 155-160, 2005.
37. 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.
38. 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.

39. SALAS C., NYPELÖ T., RODRIGUEZ-ABREU C., CARILLO C., Rojas O. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 19, n. 1, p.383-396, 2014.
40. ANDRESEN, M.; JOHANSSON, L. -S.; TANEM, B. S.; STENIUS, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 13, n. 6, p. 665-677, 2006.
41. KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-dried cellulose nanofibers as novel tablet excipient. **AAPS PharmSciTech**. v. 12, n. 4, p. 1366-1373, 2011.
42. A. K. MOHANTY, M. MISRA, L. T. DRZAL. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, **CRC, Boca Raton, FL** 2005.
43. MAGALHÃES, W. L. E., CLARO, F. C., DE MATOS, M., LENGOWSKI, E. C. Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal. **Comunicado Técnico 404. EMBRAPA**, Outubro 2017.
44. 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, doi: 10.1002/pc.24784.
45. 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, n. 1, p. 148–153, 2012.
46. RIVERA-ARMENTA, J. L., HEINZE, T., & MENDOZA-MARTINEZ, A. M. (2004). New polyurethane foams modified with cellulose derivatives. **European Polymer Journal**, v. 40, n.12, p. 2803–2812.
47. 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 Crops and Products**, v. 74, n. 1, p. 887-897. 2015.
48. HUSSAIN, S. Modulus of Fibre Reinforced Soy-Based Polyurethane Foams. PhD thesis. Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, **University of Toronto**, Toronto, 2014.
49. 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, n. 1, p. 32-40, 2016.