



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## ANÁLISE MORFOLÓGICA DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO COM ADIÇÃO DE CELULOSE DE *PINUS*

Vinícius de Macedo<sup>1\*</sup>(M), Matheus V. G. Zimmermann<sup>2</sup>(D), Lisete C. Scienza<sup>2</sup>, Ademir J. Zattera<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Universidade de Caxias do Sul – UCS, Caxias do Sul – RS, vmacedo@ucs.br

<sup>2</sup> - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre – RS

**Resumo:** Foram desenvolvidas espumas flexíveis de poliuretano com a adição de celulose de *Pinus* nas concentrações de 0,5; 1 e 2% (m/m). A celulose foi submetida ao processo de fibrilação mecânica e posterior secagem por liofilização. As espumas foram produzidas pelo método de batelada (one-shot) com a adição e mistura da fibra junto do poliol. As espumas foram caracterizadas morfologicamente por MEV, pelo cálculo da densidade de células e pelo diâmetro Feret dos poros. A adição de celulose de *Pinus* em todas as concentrações utilizadas promoveu alterações morfológicas na espuma flexível de PU. A adição de 1% de fibra resultou em acréscimo de 42,68%, e a adição de 2% de fibra resultou em redução de 36,27% no valor da densidade de células. O diâmetro Feret dos poros não foi alterada com a adição das cargas.

**Palavras-chave:** celulose, espuma, liofilização, morfologia, poliuretano.

### **MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF FLEXIBLE POLYURETHANE FOAMS FILLED WITH *PINUS* CELLULOSE**

**Abstract:** Flexible Polyurethane foams were made with the addition of *Pinus* cellulose (0,5; 1 e 2% (w/w)). The cellulose fibers suspension were milled by mechanical treatment and dried by freeze dry for subsequent use to obtain flexible polyurethane foams. Those foams were made by one-shot method and the fibers were mixed with polyol. The morphology of the foams were evaluated by MEV through cell foam density and Feret pore diameter. Foam filled with 1% of cellulose showed an increase of 42,68% and filled with 2% exhibit a decrease of 36,27% on cell foam density. The Feret diameter didn't change with cellulose addition on the foam.

**Keywords:** cellulose, foam, freeze-dry, morphology, polyurethane.

### **Introdução**

Os poliuretanos são uma classe de polímeros que possuem grande versatilidade e grande demanda industrial. Espumas de PU são classificadas como espumas rígidas ou flexíveis, ou ainda, espumas de células abertas quando as paredes de suas células são rompidas permitindo sua interligação por meio de poros, ou células fechadas, quando não há comunicação entre as células e o gás formado para expansão fica aprisionado em seu interior [1,2].

Espumas de PU podem ter suas propriedades (densidade, resistência à compressão e rigidez) alteradas pela adição de cargas, tais como: sulfato de bário, carbonato de cálcio ou por reagentes químicos [3-5]. A vantagem do uso de cargas de origem vegetal em materiais poliuretânicos além de serem de origem renovável, elas possuem grupos hidroxila em sua superfície que podem formar ligações de hidrogênio com o grupo isocianato do PU [6,7].

As paredes celulares das fibras celulósicas possuem estruturas constituídas de emaranhados de moléculas de celulose chamadas de microfibras que possuem sua estabilidade devido a ligações inter/intramolecular de hidrogênio. A molécula de celulose, um homopolissacarídeo linear constituído por unidades repetitivas de D-glicopiranosose (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> unidas por ligações glicosídicas β 1-4 (C-O-C) (responsáveis pela linearidade da molécula por permitir rotações de 180°), formam estruturas de alta ordenação, regiões cristalinas e estruturas desordenadas, regiões amorfas [8-10].

A diminuição do tamanho da fibra de celulose pelo processo top-down (micro até nano) ocorre com a fibrilação da parede celular, rompendo os emaranhados de fibras e liberando as nanofibras. Métodos como tratamento mecânico, térmico, químico e biológico permitem a obtenção de diferentes tipos de nanofibra, dependendo da matéria-prima e do pré-tratamento utilizado[11].

Neste sentido o objetivo deste trabalho é desenvolver e analisar morfologicamente espumas flexíveis de PU obtidas com a adição de celulose de *Pinus* moída por processo mecânico e seca por processo de liofilização.

## **Experimental**

Os materiais utilizados para obtenção das espumas poliuretânicas foram Voranol WL 4010 Polioli (100 g), diisocianato de tolueno (TDI) (51,5 g), Voranate T-80 e cloreto de metileno (CM) (12 g), fornecidos pela Dow Brasil Sudeste Industrial Ltda.; Niax silicone L-595 (0,8 g), fornecido pela Momentive Performance Materials Inc.; amina terciária Dabco 2033 Catalyst (0,12 g), fornecida pela Air Products Brasil Ltda. e estanoato de estanho Kosmos 29 (0,18 g), fornecido pela Evonik S.A.

A celulose (*Pinus elliottii*) foi oriunda da indústria de papel Trombini S. A. de Fraiburgo em forma de folhas com 66,5% de umidade (determinado através de uma termobalança). Utilizou-se água destilada em todos os compósitos como agente de expansão.

### *Moagem e secagem das Fibras*

A fibra de celulose oriunda da empresa Trombini S.A. após secagem em estufa, foi submetida a moagem em um moinho Marconi modelo MA580 para separação das fibras que estavam agrupadas na forma de papelão.

Após a separação, a celulose foi moída por fricção ultrafina com auxílio do equipamento Super Masscolloider MKCA6-2 marca Masuko®. Foi preparada uma suspensão de 3% de fibras em água destilada e o processo ocorreu durante 5 horas. As pedras de moagem foram mantidas a uma rotação de 2500 rpm e utilizou-se o modo contato entre as pedras durante todo o processo. Utilizou-se uma bomba Famac Motobombas modelo XKm 75-1, para promover a circulação e refluxo do sistema.

Para secagem deste material celulósico oriundo do processo de moagem por fricção ultrafina foi realizado processo de liofilização. O material (suspensão celulósica de 2,23 %(m/m)) foi imerso em nitrogênio líquido (-80°C), durante 24 horas e mantido sob refrigeração. Em seguida, o material foi transferido para uma câmara de vácuo, para a sublimação do gelo durante 72 horas. O processo foi realizado com o uso de um liofilizador L101 da marca Lio Top. Após a liofilização, a celulose foi remoída em um moedor de bancada Cadence para re-separação das fibras.

### *Método de obtenção das espumas e compósitos expandidos*

As espumas de PU foram produzidas por batelada, segundo literatura e adaptado do processo de produção de espumas (3, 12-15). Inicialmente, o polioli e a celulose foram misturados até a completa dispersão, por um período de aproximadamente 1 min. Após, a água, amina e silicone foram adicionados e agitados por 40 s. Na sequência o octoato de estanho foi adicionado e misturado por 20 s seguido de um período de repouso de 20 s. O TDI e o CM foram adicionados à mistura sob agitação vigorosa por 5 a 7 s e na sequência o conteúdo foi descarregado em um molde de madeira para formação da espuma e mantido por 48 h para cura completa. A nomenclatura das espumas de PU (EPU= espuma de PU puro) foi formulada com base na concentração de celulose, por exemplo, EPU1 (Espuma de poliuretano com 1% de celulose de *Pinus*).

## Caracterização

A morfologia das espumas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada em um microscópio eletrônico marca Shimadzu modelo Superscan SS-500. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro antes de serem analisadas. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 15 kV.

O cálculo da densidade de células foi realizado segundo metodologia utilizada por Bahrambeygi *et al.* [1], Jahanmardi *et al.* [16]; Nikje *et al.* [17] por meio da análise de três micrografias de MEV conforme Eq. 1, que relaciona a quantidade de células presentes em 1 cm<sup>3</sup> de amostra.

$$D_c = \left( \frac{n.M^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1)$$

Onde:  $D_c$  = Densidade de células (células.cm<sup>-3</sup>),  $n$  = quantidade de células presentes na micrografia de MEV,  $M$  = fator de magnitude da micrografia de MEV,  $A$  = área da micrografia de MEV (cm<sup>2</sup>). O tamanho dos poros das espumas foi calculado através de micrografias de MEV com a utilização do *software ImageJ* empregando a ferramenta diâmetro Feret.

## Resultados e Discussão

Na Fig. 1 estão as micrografias de MEV das amostras com a adição de 0,5; 1 e 2% de celulose de *Pinus*. Observa-se que a adição de 0,5 % mantém a integridade das células, com membranas de poros parcialmente rompidas. A adição de 1% diminui o rompimento das membranas e a adição de 2% acarreta num maior rompimento das membranas. No entanto na amostra EPU2 fica evidente a coalescência das células devido a observância de crateras maiores em relação as demais amostras.

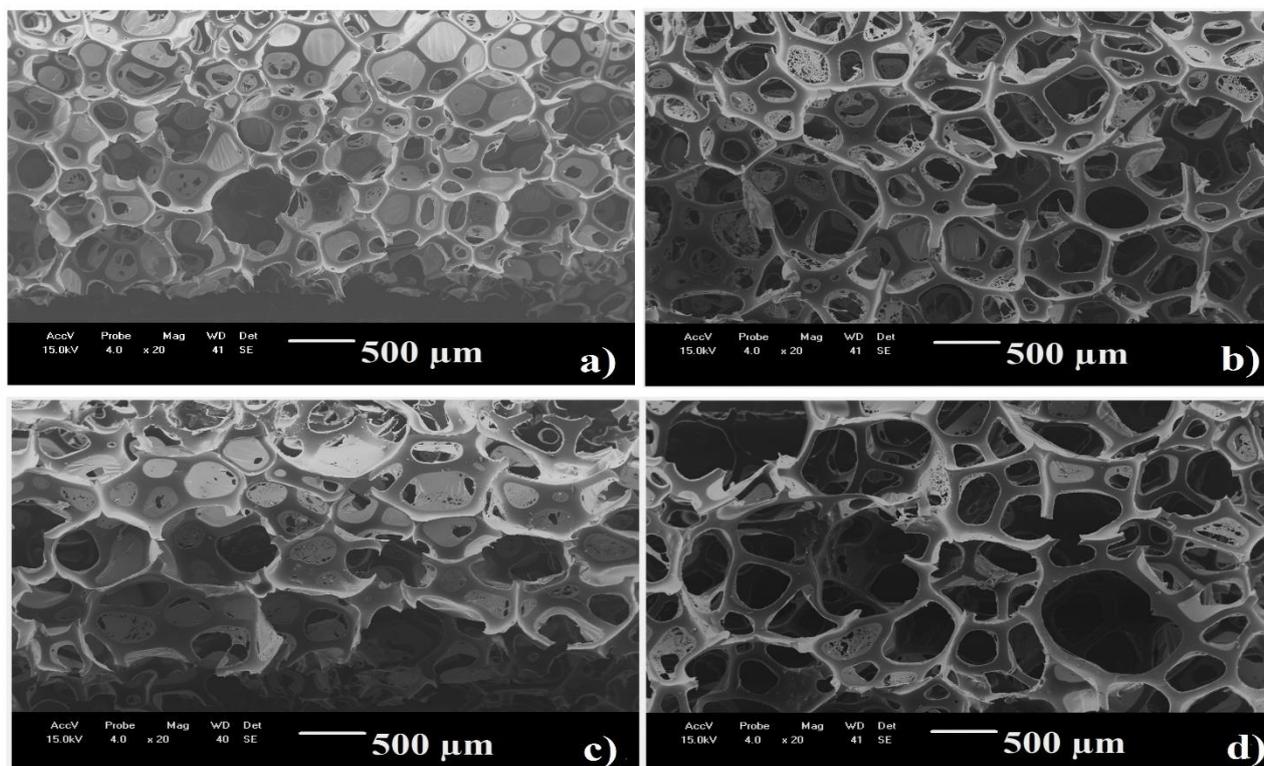


Figura 1. Micrografias de MEV das espumas de PU com a adição de celulose de *Pinus*, a) EPU, b) EPU0,5, c) EPU1 e d) EPU2.

Pela análise da Tabela 1 observa-se que a adição de celulose em uma formulação de espuma poliuretânica acarreta em aumento no valor da densidade de células, e o aumento da concentração de carga contribui para esta tendência, no entanto, isto não é observado para a amostra EPU2 devido ao fenômeno de coalescência.

Tabela 1. Resultados obtidos nos ensaios de densidade de células e diâmetro Feret com a análise das micrografias de MEV e com a utilização da Equação 1.

Amostra	Densidade de Células ( $10^6 \cdot \text{cel} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Diâmetro Feret ( $\mu\text{m}$ )
EPU	$8,27 \pm 0,92$	$341 \pm 90$
EPU0,5	$8,42 \pm 1,72$	$344 \pm 133$
EPU1	$11,80 \pm 1,49$	$333 \pm 130$
EPU2	$5,27 \pm 1,07$	$394 \pm 191$

Durante a obtenção das espumas foi observado um aumento da viscosidade devido a maior dificuldade de agitação da mistura. Nas espumas de poliuretano, a adição de fibras ao polioliol acarreta em um aumento de sua viscosidade, aumentando a viscosidade do meio reacional e contribuindo para a diminuição da reatividade dos reagentes o que impede o crescimento da célula afetando a expansão [6, 15,18].

Observando as células individualmente, verifica-se que existe uma maior quantidade de poros nas células das espumas com cargas do que na amostra EPU. Segundo a literatura cargas em espumas de PU afetam as paredes de suas células, contribuindo para ruptura de sua parede devido ao efeito desestabilizador da carga através de mecanismos de retração das arestas das células [4, 15, 19, 20]. Observa-se que a adição das cargas não influencia no diâmetro dos poros.

### Conclusões

Espumas flexíveis de PU foram obtidos com a adição de celulose de *Pinus* proporcionando alterações morfológicas com um aumento na densidade de células e espumas com células maiores e com paredes de células mais finas. A adição de 1% de celulose aumentou a densidade de células em 42,7% enquanto que a adição de 2 % diminuiu em 36,3% esta propriedade em relação ao PU puro. Para utilização de celulose como aditivo em espumas de PU, deve ser levado em consideração a quantidade de carga adicionada.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa Diletto e a Trombini S/A pelo fornecimento do material utilizado ao Governo do Estado do Rio Grande do Sul (SCiT) e à Universidade de Caxias do Sul (PGPROTEC) pelo apoio financeiro.

### Referências Bibliográficas

1. H. Bahrnbeygi; A. Rabbi; K. Nasouri; A. M. Shoushtari; M. R. Babaei *Adv Polym. Tech.* 2013, 32, E545.
2. L. Madaleno; R. Pyrz; A. Crosky; L. R. Jensen; J. C. M. Rauhe; V. Dolomanova; A. M. M. V. B. Timmons; J. J. C. Pinto; J. Norman *Composites: Part A.* 2013, 44, 1.
3. M. V. Navarro; J. R. Vega-Baudritt; M. R. Sibaja; F. J. Melero *Macromol Symp.* 2012, 321-322, 202.
4. D. Mello; S. H. Pezzin; S. C. Amico. *Polym. Test.*, 2009, 28(7), 702.
5. M. Ö. Seydibeyoglu, K. Oksman *Comp Sci Tech.* 2008, 68, 908.

6. M. C. Silva; J. A. Takahashi; D. Chaussy; M. N. Belgacem; G. G. Silva *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, *117*, 3665.
7. M. Fornasieri; J. W. Alves; E. C. Muniz; A. Ruvolo-filho; H. Otaguro; A. F. Rubira; G. M. Carvalho *Comp: Part A.* 2011, *42*, 189.
8. L. Brinchi; F. Cotana; E. Fortunati; J. M. Kenny *Carbohydr. Polym.* 2013, *94*, 154.
9. T. L. Ogeda; D. F. S. Petri *Quim. Nova.* 2010, *33*, 1549.
10. H. P. S. A. Khalil; A. H. Bhat; A. F. I. Yusra *Carbohydr. Polym.* 2012, *87*, 963.
11. X. Chen; J. Yuc; Z. Zhang; C. Lu *Carbohydr. Polym.* 2011, *85*, 245.
12. W. D. Vilar, *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*, Vilar Consultoria, Rio de Janeiro, 1999.
13. J. L. Rivera-armenta; T. H. Heinze; A. M. Mendonza-Martínez *Eur. Polym. J.* 2004, *40*, 2803.
14. A. M. Atta; W. Brostow; T. Datashvili; R. A. El-Ghazawy; H. E. H. Lobland; A. M. Hassan; J. M. Perez *Soc of Chem Ind*, 2013, *62*,116.
15. R. Gu; M. M. Sain;S. K. Konar *Ind Crops Prod.* 2013, *42*, 273.
16. R. Jahanmardi; B. Kangarlou; A. R. Dibazar *J. Nanostruct. Chem.* 2013, *3*,1.
17. M. M. A. Nikje; S. T. Moghaddam; M. Noruzian; M. A. F. Nejad;K. Shabani; M. Haghshenas, S. Shakhesi *Colloid Polym. Sci.* 2013, *292*, 627.
18. J. Yuan; S. Shi *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, *113*, 2902.
19. M. M. Bernal; M. A. Lopez-Manchado; R. Verdejo *Macromol. Chem. Physic.* 2011, *212*, 971.
20. V. R. Silva; M. A. Mosiewicki; M. I. Yoshida; M. C. Silva; P. M. Stefani; N. E. Marcovich *Polym. Test.* 2013, *32*, 438.