

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

MICROFIBRAS DE CELULOSE COMO REFORÇO EM BIOESPUMAS RÍGIDAS POLIURETÂNICAS

Eduardo F. Kerche^{1*}, Rafael de A. Delucis², Gabriela da S. Jankee¹, Washington L. E. Magalhães³, Sandro C. Amico¹

1 – PPGE3M, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

2 – Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Pelotas, RS

3 - Embrapa Florestas, Colombo, PR

[*\(eduardo.fkerche@gmail.com\)](mailto:eduardo.fkerche@gmail.com)

Resumo: Neste trabalho, microfibras de celulose (MFC) dispersas em glicerina foram incorporadas em bioespumas rígidas de poliuretano (PU) com o objetivo de aumentar seu desempenho mecânico. Óleo de mamona e glicerina, na proporção de 3:1, foram utilizados como biopoliol. A mistura MFC-glicerina, caracterizada por análise termogravimétrica, foi utilizada na produção das espumas rígidas, variando-se o teor de fibra entre 0,1 e 0,4 % em massa. O método de obtenção das espumas foi por expansão livre, seguida de cura em estufa elétrica a 60 °C por 2 h e pós-cura à temperatura ambiente por 2 semanas. Caracterizou-se a densidade aparente e as propriedades mecânicas em compressão na direção de expansão das espumas obtidas. A MFC dispersa em glicerina demonstrou-se eficiente como reforço nas espumas rígidas de PU, incrementando em até 192% o módulo de elasticidade em compressão quando adicionado 0,4% em massa, além do aumento de 50% na resistência específica em relação ao PU sem reforço. As propriedades obtidas das bioespumas competem com aquelas de materiais poliméricos celulares comumente utilizados como núcleo de painéis sanduíche para isolamento.

Palavras-chave: bioespumas rígidas de poliuretano, microfibras de celulose, reforço, propriedades compressivas, densidade aparente.

Microfibrillated cellulose for enhanced rigid bio-based polyurethane foams

Abstract: In this paper, microfibrillated cellulose (MFC) dispersed in glycerin was incorporated into rigid polyurethane (PU) biofoams, in order to increase their mechanical performance. Castor oil and glycerin, 3:1 ratio, were used as biopolyol. The MFC-glycerin mixture, characterized by thermogravimetric analysis, was used in the production of rigid foams, with a percentual fiber content varying from 0.1 to 0.4 wt. %. The foams were obtained by the free rise pouring method followed by curing in an electric oven at 60 °C for 2 h and post-curing at room temperature for 2 weeks. Apparent density and compressive mechanical properties of the foams in the expansion direction were evaluated. The glycerin dispersed MFC was effective in reinforcing the rigid PU foams, increasing in up to 192% the compressive modulus of elasticity, for the 0.4 wt% case, representing a 50% increase in specific strength compared to the neat foam. The properties of the biofoams resemble those of traditional cellular polymeric materials used as core in sandwich insulation panels.

Keywords: biobased polyurethane foams, microfibrillated cellulose, reinforcement, compressive properties, apparent density.

Introdução

Espumas de poliuretano (PU) são materiais de engenharia dominantes em diversas aplicações, como estofados, colchões, isolamento doméstico e industrial, entre outros [1]. Dentre esses materiais, os PUs rígidos destacam-se para aplicações estruturais, tais como núcleo de painéis sanduíche para isolamento (SIPs), devido ao baixo peso e preço, embora possuam baixa resistência ao cisalhamento, e baixa relação rigidez:peso comparado a outros materiais poliméricos celulares, como o poliestireno expandido (EPS) ou o policloreto de vinila (PVC) [2].

A inserção de produtos à base de celulose em PUs expandidos pode melhorar algumas de suas propriedades devido à afinidade natural entre os grupos NCO de isocianatos e os grupos OH da celulose [3]. Além disso, a síntese de espumas PU com ingredientes à base de fontes biológicas, como fibras vegetais e óleos lignocelulósicos, tem grande apelo ambiental. Nesse contexto, a micro e nano

fibra de celulose são frequentemente consideradas como reforço renovável da próxima geração para a produção de biocompósitos de alta performance, devido a características desejáveis como dimensões nanométricas (elevada área superficial por volume), atoxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade etc. [4]. Diversos autores fazem referência à utilização de nano e microfibras celulósicas (MFC) para reforçar espumas PU, porém mediante a necessidade de agentes dispersantes ou diversas e longas etapas de processamento [5,6].

O presente estudo visa obter bioespumas de PU reforçadas com MFC por expansão livre e avaliar o efeito dessa inclusão na sua densidade aparente e nas propriedades mecânicas em compressão.

Experimental

Obtenção da MFC

A MFC, produzida pela Embrapa Florestas e utilizada para o presente estudo, foi obtida a partir do método de desfibrilação mecânica, utilizando polpa de celulose branqueada de pinus, que foi dispersa em glicerina e homogeneizada em um liquidificador de laboratório. Essa mistura, com cerca de 3% em massa de polpa, foi submetida a 20 passes em um moinho Super Masscolloider (marca Masuko Sangyo®) a uma velocidade de 1500 rpm, até a obtenção de uma suspensão com aspecto de gel. Inicialmente, as pedras do moinho tiveram que ser separadas com grande distância, devido a elevada viscosidade da mistura, sendo aproximada durante o processamento até obtenção de nanofibrilas (NFC). Em seguida, a amostra foi centrifugada a 5.000 rpm por 15 minutos para a concentração de NFC em glicerina, obtendo-se assim MFC, sendo o sobrenadante descartado. Para medir o teor de fibra em glicerina, foi feita uma substituição de solvente, seguindo três etapas de centrifugação (5.000 rpm; 15 min.) com adição de água. Após isso, a mistura aquosa foi levada a estufa para secagem. A consistência de MFC na suspensão de glicerina, determinada em triplicata pelo método gravimétrico, foi de 5,11%. Maiores informações sobre as etapas e os parâmetros de obtenção podem ser encontradas em um trabalho anterior [7].

Na suspensão em água, foi avaliado o diâmetro médio de fibra por micrografia eletrônica de transmissão, obtendo-se entre 4 e 100 nm. Para determinar o percentual de matéria volátil e de glicerol presente na mistura, foi realizada análise termogravimétrica (TG) em equipamento da marca TA Instruments, modelo Q50, empregando atmosfera inerte de N₂, entre 40 e 240 °C e com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em cadinho aberto. Os cálculos foram realizados a partir de eventos térmicos consultados na literatura, como inflexão da linha base na curva TG, para teor de umidade e pico na DTG para percentual de glicerina [8].

Síntese e caracterização das bioespumas

Espumas de PU de base vegetal foram preparadas pelo método de expansão livre com a formulação apresentada na Tabela 1. Como biopoliol, o óleo de mamona e a glicerina (PA com MFC dispersa) foram utilizados em uma proporção de 3:1 em massa. A umidade remanescente na glicerina com MFC atuou como agente de expansão para a espuma e, portanto, umidade e glicerina foram ajustadas para os diferentes teores de reforço. O catalisador amínico Tegoamin DMEA® e o agente tensoativo Tegostab B8404 foram utilizados como aditivos. O etileno glicol foi utilizado para controlar o grau de polimerização. Todas as espumas foram fabricadas com um índice NCO/OH de 1,2 controlado pela adição do MDI polimérico, modelo Isotane DM. Maiores informações sobre a formulação e a obtenção das bioespumas podem ser encontradas em trabalho anterior do grupo [1].

Tabela 1: Formulação utilizada para a preparação das bioespumas de PU.

Componente	Fornecedor	Quantidade (partes/g)
Óleo de Mamona	Ecopol Reciclagem de Polímeros Ltda.	67,5
Glicerina + MFC	Embrapa Florestas	22,5
Extensor de cadeia	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.	10,0
Surfactante	Evonik Degussa Brasil Ltda.	2,5
Catalisador	Evonik Degussa Brasil Ltda.	2,0
MDI	Polisystem Indústria e Comércio	197,9

Após 24 h, as espumas foram removidas do molde e pós-curadas em estufa elétrica de laboratório por 2 h a 60 °C. As espumas foram então condicionadas em ambiente seco e arejado por 2 semanas antes da caracterização. O teor de MFC incorporada variou de 0,1 a 0,4%, em relação à massa total da espuma. A densidade aparente foi determinada em 5 amostras por família (dimensões: 50 × 50 × 25 mm³, com a menor dimensão na direção da expansão), com auxílio de paquímetro digital (resolução de 0,01 mm) e balança analítica (resolução de 0,01 g), de acordo com a norma ASTM D1622. Estas amostras foram ensaiadas sob compressão em uma máquina universal de ensaios (modelo Instron 3382) a uma velocidade transversal de 2,5 mm.min⁻¹, conforme a norma ASTM D1621. Calculou-se o módulo de elasticidade (E_c) e a resistência à compressão (a 13% de deformação) (σ_c) segundo as Eqs. 1 e 2, respectivamente. Os resultados de densidade aparente e propriedades mecânicas foram submetidos a análises de variância simples (ANOVA), que se seguiram de testes de médias LSD de Fisher com 1 e 5% de significância.

$$E_c = \frac{C.E}{A.D} \quad (1)$$

$$\sigma_c = \frac{C}{A} \quad (2)$$

Onde: C= carga a 13% de deformação (N); E= espessura do corpo de prova (m); A = área transversal (m); D = deslocamento da máquina (m).

Resultados e Discussão

Caracterização da mistura MFC/glicerina

Por análise visual, foi observada uma boa dispersão das fibras no gel de glicerina, com consistência pastosa e sem a formação de aglomerados. Os resultados da análise TG (Fig. 1(a)) mostram que a glicerina utilizada é composta por cerca de 19,2% de matéria volátil, englobando, além da umidade, os principais compostos da MFC, isto é, polissacarídeos (celulose e hemiceluloses). Além disso, pela DTG (Fig 1(b)), observa-se um pico em cerca de 210 °C correspondente ao glicerol, alcançando ≈76% em massa. De posse do resultado de teor de umidade, pode-se selecionar o percentual de água empregado para fabricar as espumas com diferentes teores de reforço. Os compostos remanescentes acima de 250 °C, ≈ 5,3% em massa, foram considerados resíduos carbonáceos provindos das reações de pirólise e oxidação da glicerina [8].

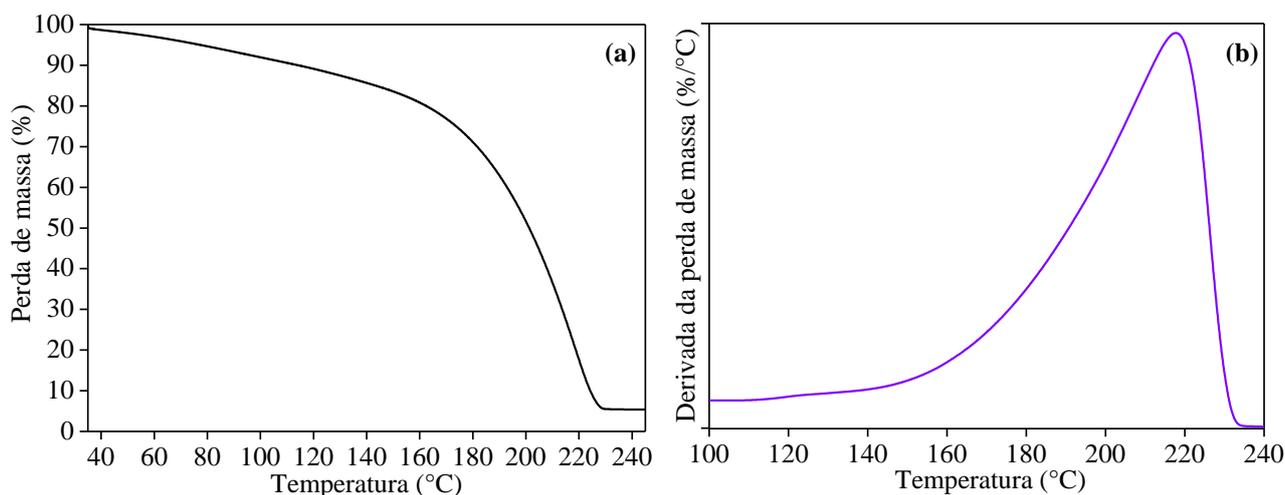


Figura 1: Termograma (a) e derivada da perda de massa (b) da mistura NFC e glicerina.

Densidade aparente e propriedades mecânicas das bioespumas

Os resultados de densidade aparente Fig. 2(a) e das propriedades mecânicas encontram-se na Fig. 2, onde se observa, em geral, acréscimo nestas propriedades com a inserção da MFC. A maior densificação das espumas com MFC pode ter ocorrido devido ao mecanismo de impedimento estérico causado pela fibra, diminuindo a taxa de polimerização e expansibilidade da espuma, associado a uma estrutura celular mais fina devido à presença do reforço [9]. Observa-se também que, com o acréscimo de cerca de 30% na densidade, os valores para resistência específica (Fig. 2(d)) aumentaram consideravelmente (50%) para aquelas espumas com 0,4% de MFC, ressaltando a atuação da fibra como reforço.

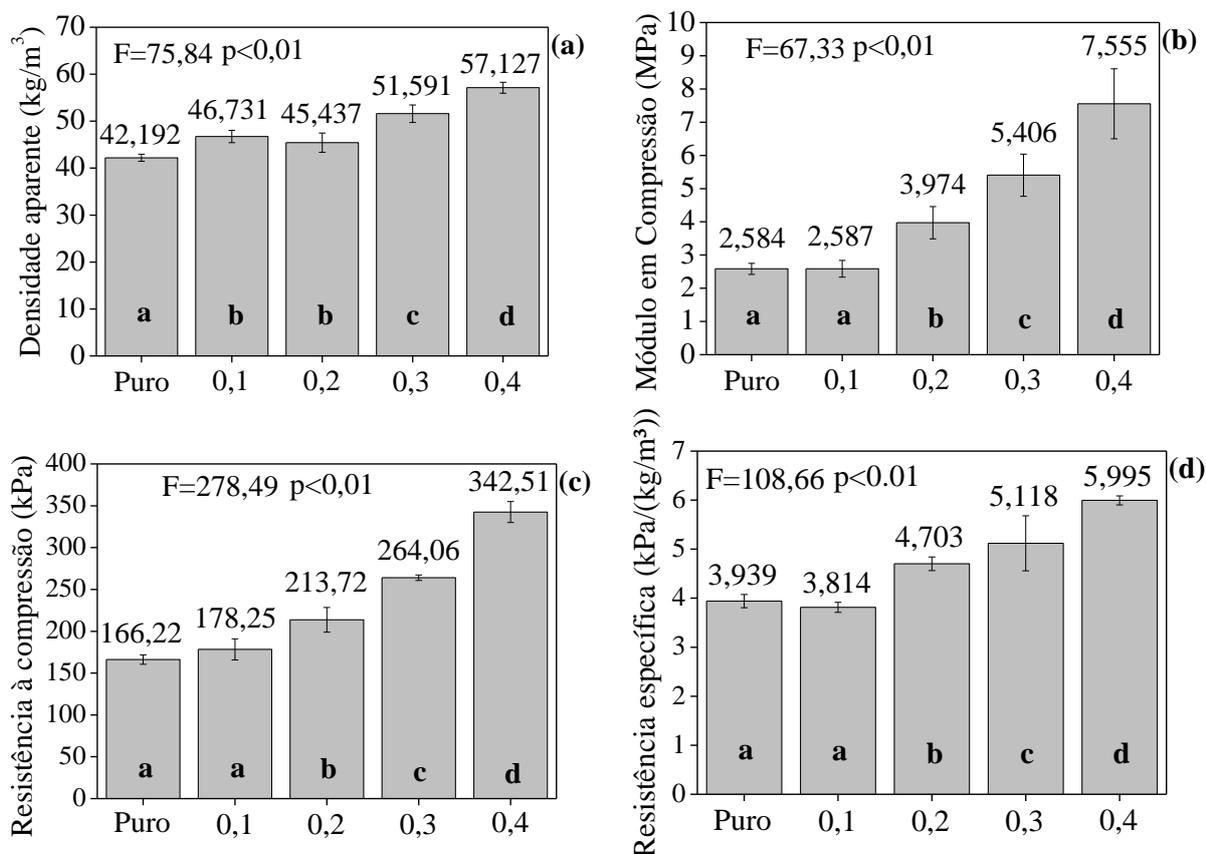


Figura 2: Densidade aparente (a) e propriedades mecânicas à compressão (b-d) versus %MFC, para as espumas estudadas.

O uso de MFC promoveu um aumento significativo na resistência máxima à compressão (Fig. 2(b)), chegando a cerca de 340 kPa para aquelas com 0,4%. Esse teor de reforço resultou também no maior aumento de rigidez, com incremento de 192% no módulo de elasticidade à compressão (Fig. 2(c)) em relação ao polímero puro, que pode estar relacionado à boa dispersão da MFC no interior da espuma e à formação de ligações cruzadas com os grupos uretânicos do polímero, já observado em trabalhos anteriores [9]. Em relação a trabalhos anteriores que utilizaram MFC como reforço em espumas PU, os valores de módulo de elasticidade mantiveram-se na mesma faixa, ou seja, em torno de 6,0 MPa, porém sem utilização de agentes dispersantes para as fibras [5,6].

A tendência de ganho em propriedades mecânicas com o aumento do teor de MFC indica que a saturação das ligações cruzadas entre a MFC e o isocianato ainda não foi alcançada, e teores mais elevados da fibra poderiam ser adicionados, embora existam dificuldades em relação à metodologia de incorporação das fibras em glicerina PA. Os resultados do presente estudo estão próximos ao de materiais comumente utilizados para fabricação de SIPs, com menores densidades, tais como as espumas de PVC ($E_c = 8,9$ MPa; densidade= 100 kg/m^3) e PS ($E_c = 7,0$ MPa; densidade= 60 kg/m^3) [10].

Conclusões

O processo de obtenção de MFC dispersa em glicerina para emprego como reforço em bioespumas rígidas PU foi bem-sucedido, aumentando a densidade e as propriedades mecânicas em compressão do material. A utilização desse reforço em bioespumas de PU aproxima suas propriedades mecânicas dos tradicionais polímeros celulares utilizados como núcleo em painéis estruturais. Trabalhos futuros do grupo avaliarão as propriedades de espumas obtidas sob confinamento, assim como sua utilização como núcleo em SIPs.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e CNPq pelo apoio financeiro concedido, à Embrapa Florestas pelo apoio técnico e acadêmico e à Evonik Degussa Brasil Ltda–Americana/SP pelo fornecimento de alguns reagentes utilizados.

Referências

1. R. de A. Delucis; W. L. E. Magalhães; C. L. Petzhold; S. C. Amico, *J. of Appl. Pol. Sci.* 2018, *135*, 45684.
2. R. de A. Delucis; W. L. E. Magalhães; C. L. Petzhold; S. C. Amico, in *Encyclopedia of Polymer Applications*, Munmaya Mishra, Ed 1, United States, 2019, *1*, 1-41.
3. R. de A. Delucis; W. L. E. Magalhães; C. L. Petzhold; S. C. Amico, *Pol. Composites* 2018, *39*, 1770-1777.
4. K. Y. Lee; Y. Aitomäki; L. A. Berglund; K. Oksman; A. Bismarck, *Comp. Sci. and Tech.* 2014, *105*, 15-27.
5. X. Zhou, J. Sethi, S. Geng, L. Berglund, N. Frisk, Y. Aitomaki, M. M. Sain, K. Oksman, *Mat. and Design* 2016, *110*, 526-531.
6. N. Frisk; M. Sain; K. Oksman in *Anais do 21st International Conference on Composite Materials*, 2017, Vol. 1, 1-4.
7. W. L. E. Magalhães; F. C. Claro; M. de Matos; E. C. Lengowski, *Com. Técnico EMBRAPA* 2017, *404*, 1-5.
8. M. L. Castelló, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
9. Y. Li; H. Ren; A. J. Ragauskas, *J. of Nanosci. and Nanotech.* 2011, *11*, 6904-6911.
10. J. Nasseh, *Barcos, Métodos Avançados de Construção em composites*, Barracuda, Rio de Janeiro, 2007.