

ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO REFORÇADAS COM DIFERENTES TEORES DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE

MARCELO JORGE BACH¹; KELVIN TECHERA BARBOSA²; RAFAEL AVILA DELUCIS⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – marcelojbach84@gmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande do sul – kelvintecherabarbosa@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – rafael.delucis@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

As espumas rígidas de poliuretano (RPUFs) são amplamente utilizadas em diversas indústrias devido às suas excelentes propriedades, como isolamento térmico, alta resistência mecânica e baixa densidade. No entanto, à medida que aumentam as demandas por materiais mais eficientes e sustentáveis, há um foco crescente em melhorar ainda mais as propriedades dessas espumas sem comprometer suas características principais.

Uma abordagem promissora para alcançar esses avanços envolve a incorporação de nanocristais de celulose (CNCs) nas RPUFs. Os CNCs são obtidos de fontes renováveis, como a madeira, e apresentam propriedades mecânicas notáveis (SEPTEVANI et al., 2018). Isso os torna uma alternativa viável e ecologicamente correta aos aditivos sintéticos convencionais, alinhando-se às tendências globais de promover o uso de materiais renováveis e de baixo impacto ambiental. Além de seu apelo ambiental, a incorporação de CNCs pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas das RPUFs. Estudos indicam que a adição de CNCs pode aumentar a resistência à compressão das espumas em até 45% e o módulo de elasticidade em mais de 30% (KERCHE et al., 2021; SEPTEVANI et al., 2018; ZHOU; SAIN; OKSMAN, 2016).

Apesar dos benefícios significativos que os CNCs trazem para as RPUFs, o sucesso dessa incorporação depende da forma como os CNCs são dispersos na matriz polimérica. A má dispersão dos CNCs pode levar à aglomeração, o que pode comprometer a estrutura celular da espuma e reduzir suas propriedades mecânicas (SEPTEVANI et al., 2017, 2018). Portanto, garantir uma dispersão adequada dos CNCs e uma boa compatibilidade entre eles e a matriz de poliuretano é fundamental para maximizar os benefícios desse reforço. O presente estudo visa avaliar propriedades morfológicas e mecânicas de RPUFs reforçadas com diferentes teores de CNC.

2. METODOLOGIA

O estudo utilizou nanocristais de celulose (CNCs) fornecidos pela CelluForce®, na forma de pó seco por spray. O CNC utilizado possui uma densidade aparente entre 0,4 e 0,6 g/cm³ e um teor de umidade de até 6%. O tamanho das partículas variou de 1 a 50 µm, com análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS) indicando um tamanho médio de 150 nm. A espuma de poliuretano (RPUF) foi fabricada utilizando um polioliol à base de óleo de mamona e glicerol, misturados em uma proporção de 3:1. O isocianato utilizado foi o metileno difenil diisocianato polimérico (p-MDI). Outros aditivos incluíram o polietilenoglicol (PEG-400) como extensor de cadeia, óleo de silicone como surfactante e dimetilbenzilamina como catalisador. Mais detalhes constam em (KERCHE et al., 2021).

A mistura de RPUF foi preparada mecanicamente, misturando óleo de mamona, água destilada, glicerol, PEG-400 e óleo de silicone a 1000 rpm por 120 segundos. O p-MDI foi adicionado à mistura e agitado por mais 60 segundos, com uma razão estequiométrica NCO/OH de 1,2. A espuma foi então curada a 60 °C por 2 horas e pós-curada à temperatura ambiente por duas semanas. Foram testadas frações de CNC em peso de 1%, 3% e 5%.

A análise morfológica foi realizada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um equipamento Zeiss Evo MA10, operando a 3 kV, para observar a estrutura celular perpendicular à direção de expansão. O comprimento e a largura das células foram medidos com o software ImageJ, e o índice de anisotropia (R) foi calculado com base na metodologia de (ACOSTA et al., 2023), onde o comprimento (L) e a largura (w) das células são considerados.

Para a caracterização mecânica, as espumas foram submetidas a testes de compressão usando sete amostras prismáticas (5,0 × 5,0 × 2,5 cm³) para cada grupo. Os testes foram realizados com uma máquina universal de ensaio 23-5D (Emic) a uma velocidade de deslocamento de 2,5 mm/min. O módulo de armazenamento (E') e as curvas de tan delta foram obtidos por análise dinâmico-mecânica (DMA), operando em compressão a 1 Hz de frequência, com uma deformação de 10% e pré-carga de 1 N, e aquecimento de -50°C a 200°C a uma taxa de 3°C/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Figura 1 mostraram que as espumas mantiveram uma estrutura celular fechada, típica de RPUFs. A adição de CNCs não alterou significativamente a morfologia essencial das RPUFs, indicando que os CNCs foram bem incorporados na matriz de poliuretano. Foi observada uma tendência de aumento no tamanho das células com o aumento da quantidade de CNCs, especialmente nas amostras com 5%, onde as células eram cerca de 40% maiores do que nas amostras com 1%. Além disso, o índice de anisotropia também aumentou à medida que o teor de CNCs aumentou. Essas alterações podem ser atribuídas à ação dos CNCs como agentes nucleantes, influenciando a formação celular durante o processo de cura da RPUF (COCCIA et al., 2021). Além disso, os CNCs mostraram-se bem aderidos às paredes das células, sugerindo uma boa interação entre os CNCs e a matriz polimérica. Isso é fundamental para garantir que as melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas sejam mantidas, já que uma má adesão poderia comprometer a integridade estrutural da espuma.

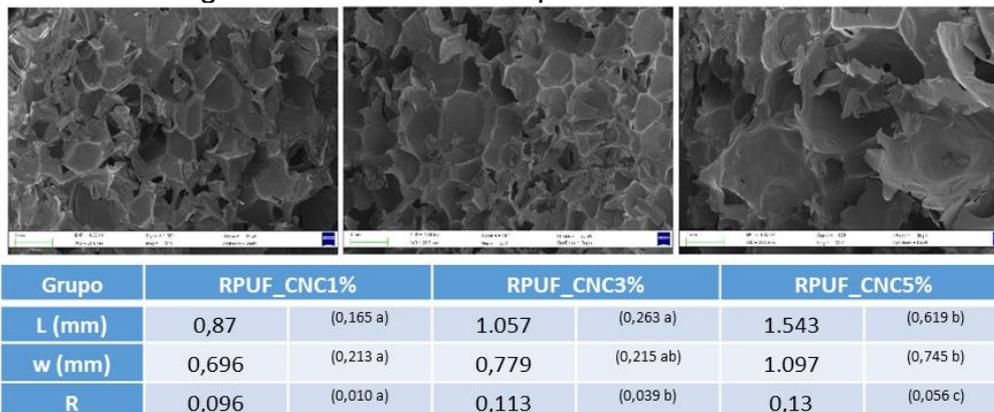


Figura 1 – Imagens de MEV e propriedades morfológicas (médias e desvios) das RPUFs contendo 1%, 3% e 5% de CNC.

Além das propriedades morfológicas, a densidade aparente variou menos de 5% entre os diferentes teores de CNC (Figura 2). Essa consistência sugere que os CNCs, embora afetem a estrutura celular, não alteraram significativamente a densidade geral da espuma. Os resultados dos testes de compressão revelaram que a resistência mecânica das espumas reforçadas com CNC depende criticamente do teor de CNC. A espuma com 1% e 3% de CNC apresentou resistência à compressão semelhante, enquanto a espuma com 5% apresentou uma redução de aproximadamente 55% na resistência. Esse resultado pode ser explicado pela aglomeração de CNCs em concentrações mais elevadas, o que compromete a uniformidade da estrutura celular e cria pontos fracos na espuma. Esse fenômeno já foi observado em outros compósitos à base de nanomateriais, onde o excesso de nanopartículas pode prejudicar em vez de melhorar as propriedades mecânicas (SEPTEVANI et al., 2018; ZHOU; SAIN; OKSMAN, 2016).

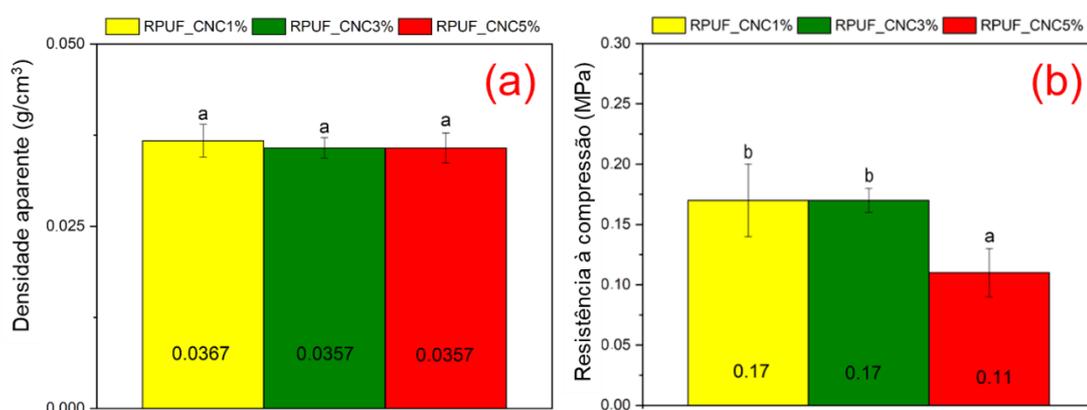


Figura 2 – Densidade aparente (a) e resistência à compressão (b) das RPUFs contendo 1%, 3% e 5% de CNC.

Finalmente, a análise dinâmico-mecânica (DMA) revelou que o módulo de armazenamento (E') aumentou com o teor de CNC, indicando maior rigidez da espuma em uma ampla faixa de temperatura. No entanto, observou-se que, em concentrações mais elevadas de CNC, a capacidade de amortecimento diminuiu, como evidenciado pelas curvas de tan delta. Esse comportamento pode ser atribuído à restrição da mobilidade molecular imposta pelos CNCs, o que limita a dissipação de energia mecânica (KERCHE et al., 2021).

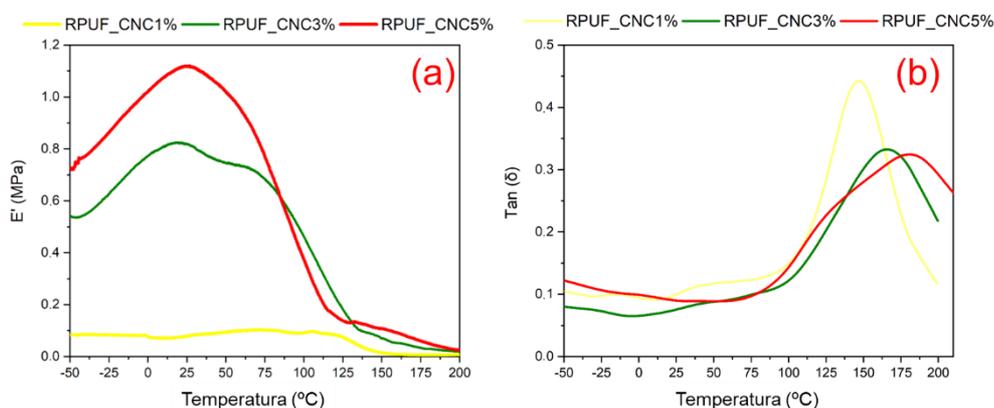


Figura 3 – Módulo de armazenamento (E' ; a) e Tan Delta (b) versus curvas de temperatura para RPUFs contendo 1%, 3% e 5% de CNC.

4. CONCLUSÕES

A incorporação de CNCs nas RPUFs alterou substancialmente a morfologia essencial das espumas, que mantiveram uma estrutura celular fechada, com um aumento no tamanho das células e no índice de anisotropia conforme o teor de CNCs aumentou. No entanto, a densidade aparente das espumas variou menos de 5%, sugerindo que os CNCs, apesar de afetarem a estrutura celular, não alteraram de forma significativa a densidade global do material. Em termos de desempenho mecânico, a resistência à compressão foi similar nas espumas com 1% e 3% de CNC, enquanto as espumas com 5% apresentaram uma redução na resistência, possivelmente devido à aglomeração dos CNCs em maiores concentrações. Adicionalmente, os resultados da DMA mostraram que o módulo de armazenamento aumentou com o teor de CNC, indicando uma maior rigidez, embora a capacidade de amortecimento tenha diminuído em concentrações mais altas de CNC. Conclui-se que CNCs têm potencial para reforçar RPUFs, melhorando suas propriedades mecânicas, desde que a concentração ideal de CNCs seja respeitada para evitar efeitos adversos como aglomeração e perda de desempenho mecânico. Em estudos futuros, pretende-se que as RPUFs em estudo formem núcleo em painéis sanduíches.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, A. P. et al. Rigid Polyurethane Biofoams Filled with Pine Seed Shell and Yerba Mate Wastes. **Polymers**, v. 15, n. 9, 2023.

COCCIA, F. et al. Chemically functionalized cellulose nanocrystals as reactive filler in bio-based polyurethane foams. **Polymers**, v. 13, n. 15, 2021.

KERCHE, E. F. et al. Micro fibrillated cellulose reinforced bio-based rigid high-density polyurethane foams. **Cellulose**, v. 28, n. 7, p. 4313–4326, 1 maio 2021.

SEPTEVANI, A. A. et al. The use of cellulose nanocrystals to enhance the thermal insulation properties and sustainability of rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, v. 107, n. December 2016, p. 114–121, 2017.

SEPTEVANI, A. A. et al. Hybrid polyether-palm oil polyester polyol based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanocrystal. **Industrial Crops and Products**, v. 112, n. December 2017, p. 378–388, 2018.

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