

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

ESPUMAS POLIMÉRICAS REFORÇADAS COM CELULOSE

Matheus Vinícius Gregory Zimmermann

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGE3M

ESPUMAS POLIMÉRICAS REFORÇADAS COM CELULOSE

Matheus Vinícius Gregory Zimmermann

Tese realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2016

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, PPGE3M/UFRGS

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera, PGEPROTEC/UCS

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Rosane Angélica Ligabue

Prof.^a Dra. Sônia Marli Bohr Nachtigall

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Prof. Dr. Carlos Peres Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Onde você quer chegar?

Ir alto.

Sonhe alto,

queira o melhor do melhor,

queira coisas boas para a vida.

pensamentos assim trazem para nós

aquilo que desejamos.

Se pensarmos pequeno,

coisas pequenas teremos.

Já se desejarmos fortemente o melhor

e principalmente lutarmos pelo melhor,

o melhor vai se instalar na nossa vida.

Paulo Roberto Gaefke

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Renato e Beatriz pelo exemplo de responsabilidade e competência, muito obrigada por acreditar em mim e sempre estar ao meu lado em todos os momentos.
- Aos meus irmãos Márcio e Marcos por estar presente em todos os momentos, principalmente nos que mais precisei.
- A Carolina da Silveira Hax pelo companheirismo, carinho, amor e muita paciência.
- À Prof^a Dr^a Ruth Marlene Campomanes Santana pela orientação, dedicação, pelo conhecimento transmitido e por toda a paciência no trabalho desenvolvido.
- Ao Prof. Dr. Ademir José Zattera pela dedicação, apoio e colaboração que foram fundamentais para a realização desta Tese.
- Aos amigos do Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.
- Aos Professores membros da banca examinadora deste trabalho por sua contribuição e enriquecimento do mesmo.
- Aos colegas que participaram direta e indiretamente do projeto Espumas nano; Vinícius de Macedo, Bruna Rossi Fenner, Márcia Zanini e Michelle Paola da Silva
- A todas as pessoas que me incentivaram a sempre seguir em frente, que me apoiaram incondicionalmente e que indiretamente contribuíram para a realização desta Tese.
- Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

PUBLICAÇÕES

Os resultados obtidos durante o período do doutorado (03/2014 – 12/2016) foram publicados ou enviados para a sua publicação nas seguintes revistas científicas:

[1] Zimmermann, M.V.G.; De Macedo, V.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C. Influence of chemical treatments on cellulose fibers for use as reinforcements in poly(ethylene-co-vinyl acetate) composites. *Polymer Composites*, v. 37(7), p. 1991-2000, 2015.

doi: 10.1002/pc.23377

[2] Zimmermann, M.V.G.; Borsoi, C. ; Lavoratti, A.; Zanini, M.; Zattera, A.J.; Santana, R.M. Drying techniques applied to cellulose nanofibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 35, p. 1-16, 2016.

doi: 10.1177/0731684415626286.

[3] Borsoi, C.; Zimmermann, M.V.G.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C.; Ferreira, C.A. Thermal degradation behavior of cellulose nanofibers and nanowhiskers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016.

doi:10.1007/s10973-016-5653-x

[4] Zimmermann, M.V.G.; da Silva, M.P.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C. Effect of nanocellulose fibers and acetylated nanocellulose fibers on properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate) foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 44760, 2017.

doi: 10.1002/APP.44760

PATENTES DEPOSITADAS

1. ZIMMERMANN, MATHEUS V. G.; DE MACEDO, VINÍCIUS ; ZATTERA, ADEMIR J. ; SANTANA, RUTH MARLENE CAMPOMANES . 'KIT DE NANOFIBRAS DE CELULOSE ACETILADA EM UM ENVOLTÓRIO POLIMÉRICO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS E MÉTODO DE SORÇÃO'. 2015, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020150240287, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 17/09/2015

2. ZIMMERMANN, MATHEUS V. G.; FENNER, B. R.; ZATTERA, A. J. ; SANTANA, RUTH M. C. Método de extração de óleos - sorventes. 2016, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201600372, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 22/02/2016

ARTIGOS SUBMETIDOS

✓ Poly(lactic acid) Foams Reinforced With Cellulose Micro and Nanofibers and Foamed by Chemical Blowing Agents.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

Uma parte do trabalho realizado durante o doutorado foi publicado em diversos congressos de âmbito nacional e internacional. Na continuação, se detalham os congressos em questão:

- ✓ Zimmermann, MVG; Zattera, AJ; Santana, RMC. Modificação Química da Celulose Para Utilização Como Adsorvente de Óleos. In: 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente (FIEMA), Bento Gonçalves/RS – Abril/2014.
- ✓ Zimmermann, MVG; Zattera, AJ; Santana, RMC. Efeito dos Tratamentos Químicos na Hidrofobicidade de Fibras de Celulose Para Uso em Compósitos com EVA. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Cuiaba/MT – Novembro/2014.
- ✓ Zimmermann, MVG; Macedo, V.; Pereira, PB; Zattera, AJ; Santana, RMC. Caracterização da Fibra de Pina e Avaliação da Capacidade Adsorviva de Óleos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Cuiaba/MT – Novembro/2014.
- ✓ Zimmermann, MVG; Macedo, V; Zattera, AJ; Santana, RMC. Avaliação da eficiência de diferentes tratamentos químicos na celulose para utilização como adsorventes de óleos. XII Ibero American Congress on Polymers (SLAP), Porto de Galinhas/PE – Outubro/2014.
- ✓ Zimmermann, MVG; Macedo, V; Zattera, AJ; Santana, RMC. Desenvolvimento de Espumas de PU Reforçadas com Pó de Madeira Para Utilização Como Sorventes de Óleos. XII Ibero American Congress on Polymers (SLAP), Porto de Galinhas/PE – Outubro/2014.
- ✓ Zanini, M.; Galiotto, D. ; Tuzzin, G. ; Zimmermann, M.V.G. ; Baldasso, C.; Zattera, A. J. Produção de aerogel a partir de celulose Eucalyptus sp. não branqueada. Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Natal / RN, 2015.
- ✓ Zanini, M.; Galiotto, D. ; Zimmermann, M.V.G.; Baldasso, C. ; Zattera, A.J. Caracterização de aerogéis de microfibras de celulose com e sem a presença de hidróxido de sódio. Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Natal / RN, 2015.
- ✓ De Macedo, V.; Lavoratti, A.; Zimmermann, M.V.G.; Scienza, L.C.; Zattera, A.J. Estudo da Degradação de Nanofibra de Celulose por Fibrilação Mecânica. Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Natal / RN, 2015.

- ✓ De Macedo, V.; Zimmermann, M.V.G.; Scienza, L.C.; Zattera, A.J. Análise Morfológicade espumas flexíveis de poliuretano com adição de celulose de Pinus. In: Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Natal / RN, 2015.
- ✓ Zimmermann, M.V.G.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C. MICRO AND NANOCELLULOSE FIBERS AS REINFORCEMENT AGENT IN EVA CELLULAR COMPOSITES. In: 5th International Conference on Biofoams, Sorrento / Itália. 2015.
- ✓ Zimmermann, M.V.G.; De Macedo, V.; Manfro, M.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C. POLYURETHANE OPEN-CELL FOAMS REINFORCED WITH CHEMICALLY-TREATED MICROCRYSTALLINE CELLULOSE. In: 5th International Conference on Biofoams, Sorrento / Itália, 2015.
- ✓ Zanini, M.; Galiotto, D.; Zimmermann, M.V.G ; Matana, F.; Baldasso, C.; Zattera, A.J. INFLUENCE OF THE SODIUM HYDROXIDE CONTENT ON THE DEVELOPMENT OF CELLULOSE MICROFIBER AEROGELS. In: 5th International Conference on Biofoams, Sorrento / Itália, 2015.
- ✓ Zanini, M.; Galiotto, D.; Zimmermann, M.V.G.; Matana, F.; Baldasso, C.; Zattera, A.J. AEROGEL PREPARATION FROM SHORT FIBER CELLULOSE MICROFIBER OF THE EUCALYPTUS SPECIES. In: 5th International Conference on Biofoams, Sorrento, 2015.
- ✓ Colombo, M.A.; Zimmermann, M.V.G.; Piazza, D.; Grisa, A.M.C.; Zattera, A.J. INFLUÊNCIA DO GRAU DE RETICULAÇÃO NO POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) (EVA) COM DIFERENTES TEORES DE 1,1 DI(TERC-BUTILPEROXI) 3,3,5 TRIMETILCICLOHEXANO) (TMCH). In Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Natal / RN, 2016.
- ✓ Fenner, B.R.; Zimmermann, M.V.G.; da Silva, M.P.; Oliveira, P.B.; Zattera, A.J. AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DE ESPUMAS DE POLIURETANO COM DIFERENTES DENSIDADES PARA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE DE ÓLEOS. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Natal / RN, 2016.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 <i>Espumas Poliméricas</i>	26
2.2 <i>Nanofibras de Celulose como cargas em compósitos poliméricos</i>	32
2.3 <i>Referências</i>	38
3 OBJETIVOS	43
3.1 <i>Geral</i>	43
3.2 <i>Específicos</i>	43
4 EXPERIMENTAL	45
5. Capítulo I	46
Espumas de Poli(ácido láctico) PLA - Reforçadas com Micro e Nanofibras de Celulose e Expandidas por Agentes Químicos de Expansão	46
5.1 <i>Introdução</i>	46
5.2 <i>Materiais e Métodos</i>	50
5.2.1 <i>Materiais</i>	50
5.2.2 <i>Métodos</i>	50
5.3 <i>Resultados e Discussões</i>	57
5.3.1 <i>Caracterização das fibras de celulose</i>	57
5.3.2 <i>Caracterização das espumas de PLA</i>	60
5.5 <i>Conclusões parciais</i>	77
5.6 <i>Referências</i>	78
6. Capítulo II	84
Espumas de Poli(etileno-co-acetato de vinila) reforçado com Nanofibras de celulose e Nanofibras de celulose acetilada	84
6.1 <i>Introdução</i>	84
6.2 <i>Materiais e Métodos</i>	90
6.3 <i>Resultados e Discussões</i>	96
6.3.1 <i>Caracterizações das fibras de celulose</i>	96
6.3.2 <i>Caracterização das espumas de EVA</i>	99

6.4	<i>Conclusões parciais</i>	108
6.5	<i>Referências</i>	108
7.	Capítulo III.....	114
	Espumas de Poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA Reforçadas com Nanofibras longas e Curtas de Celulose e Expandido com CO ₂ Supercrítico	114
7.1	<i>Introdução</i>	114
7.2	<i>Materiais e Métodos</i>	117
7.3	<i>Caracterizações</i>	121
7.4	<i>Resultados e Discussões</i>	122
7.4.1	<i>Caracterização dos nanocompósitos de EVA com celulose (NCC e NLC).</i>	122
7.4.2	<i>Caracterização das espumas de EVA produzidas em diferentes condições de processamento.</i>	126
7.4	<i>Conclusões Parciais</i>	133
7.5	<i>Referências</i>	134
8.	Capítulo IV.....	136
	Espumas de Poliuretano Reforçadas com Celulose Microcristalina e Modificadas com Organosilanos para uso como Sorventes de Óleos em Ambientes Aquáticos	136
8.1	<i>Introdução</i>	136
8.2	<i>Materiais e Métodos</i>	147
8.2.1	<i>Materiais</i>	147
8.2.2	<i>Métodos</i>	149
8.2.3	<i>Caracterizações</i>	153
8.3	<i>Resultados e Discussões</i>	157
8.3.1	<i>Densidades das espumas de PU</i>	157
8.3.2	<i>Caracterização das espumas de PU com celulose</i>	173
8.4	<i>Conclusões parciais</i>	182
8.5	<i>Referências</i>	182
9.	INTEGRAÇÃO DOS CAPÍTULOS E CONCLUSÕES GERAIS.....	189
10.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO	191

Índice de Figuras

Figura 1: Representação de espumas poliméricas com (a) célula fechada e (b) célula aberta [Adaptado de Rabello, 2000].	26
Figura 2: Detalhes no interior de espuma com (a) células abertas e (b) células fechadas [Mills, 2007].	27
Figura 3: Mecanismo de crescimento de células em polímeros expandidos [adaptado de Zhang, 2011].	29
Figura 4: Nucleação homogênea e heterogênea de células em uma espuma polimérica. Na nucleação heterogênea destacam-se diferentes tamanhos de partícula.	32
Figura 5: Representação da unidade repetitiva da celulose [Eichhon, 2010].	33
Figura 6: Comparação entre os diferentes tipos de nanoestrutura de celulose [Dufresne, 1996; Paako, 2007; Habibi, 2008]	35
Figura 7: Estrutura química do PLA.	47
Figura 8: Esquematização do processo de expansão de espumas poliméricas pelo método (a) com pressão e (b) livre de pressão.	48
Figura 9: Equipamentos utilizados para obtenção de nanofibras de celulose: (a) moinho Masuko, (b) extrator supercrítico e (c) liofilizador.	52
Figura 10: Amostras de PLA (a) pré-forma e (b) espuma.	53
Figura 11: Micrografias obtidas por MEV da (a) FLC; (b; c e d) NLC; (e) MCC e (f) NCC.	57
Figura 12: Difractogramas comparativas obtidas por DRX das micros e nanofibras de celulose em: (a) fibras longas e (b) fibras curtas.	59
Figura 13: Grau de polimerização das fibras de celuloses antes e após moagem mecânica.	60
Figura 14: MFI e curvas obtidas no reômetro de torque durante o processamento do PLA e dos compósitos de PLA com celulose.	62
Figura 15: Espuma de PLA.	63
Figura 16: Espumas de PLA reforçada com micro e nano fibras curtas de celulose.	63
Figura 17: Espumas de PLA reforçadas com micro e nano fibras longas de celulose.	64
Figura 18: Fenômeno da coalescência e retração em espumas poliméricas.	66
Figura 19: Micrografia obtida por MEV mostrando o detalhe do interior da célula das espumas (a) PLA; PLA/FLC 8; (c) PLA/NLC 8; (d) e (e) PLA/NCC8 e (f) PLA/NLC 8.	68
Figura 20: Curvas de tensão x deformação das espumas de PLA.	70

Figura 21: Curva típica de tensão versus deformação de espumas poliméricas [adaptado de Mourão, 2002; Oliveira, 2007].	71
Figura 22: Termogramas de DSC do PLA, apresentando o comportamento típico das amostras para o primeiro e segundo aquecimento e no resfriamento.	72
Figura 23: Termograma de DMA das espumas de PLA em (a) e (b) módulo de armazenamento; (c) e (d) módulo de perda e (e) e (f) tan delta.	76
Figura 24: Estrutura química do EVA.	87
Figura 25: Estrutura química do ACA (Nema, 2008)	88
Figura 26: Estrutura química do peróxido de dicumila (DCP).	89
Figura 27: Reação de acetilação da celulose [Sun, 2002].	90
Figura 28: Hipótese da acetilação das nanofibras [adaptado de Jonoobi, 2010].	91
Figura 29: Reômetro de torque utilizados para incorporação e mistura das cargas e aditivos ao EVA.	93
Figura 30: Análise visual dos compósitos de EVA sem os aditivos dispersantes com 3% de NC (esquerda) e NC _{AA} (direita).	94
Figura 31: Análise visual do EVA e dos compósitos de EVA com NC e NC _{AA} com os aditivos dispersantes.	94
Figura 32: Avaliação da celulose antes e após a reação de acetilação por (a) FTIR e (b) TG.	98
Figura 33: Micrografia obtida por MET após a desfibrilação mecânica da (a) celulose pura - NC e (b) celulose acetilada - NC _{AA} .	99
Figura 34: Densidade das espumas de EVA e das espumas de EVA reforçadas com diferentes teores de celulose.	100
Figura 35: Micrografia obtida por MEV (esquerda) e distribuição de tamanho de partícula (direita) das espumas de EVA.	100
Figura 36: Micrografia obtida por MEV (esquerda) e distribuição de tamanho de partícula (direita) das espumas de EVA reforçadas com (a) 1%; (b) 2% e (c) 3% de NC.	101
Figura 37: Micrografia obtida por MEV (esquerda) e distribuição de tamanho de partícula (direita) das espumas de EVA reforças com (a) 1%; (b) 2% e (c) 3% de NC _{AA} .	102
Figura 38: Micrografia obtida por MEV das espumas de EVA reforçadas com NC, onde (a) é destacada uma fibra individual de celulose e (b) um aglomerado de fibras.	104
Figura 39: Microscopia obtida por MEV da espuma de EVA reforçada com 3% de NC _{AA} . As setas na micrografia indicam a presença de aglomerados de fibras.	105
Figura 40: Tensão x deformação da espuma de EVA e das espumas reforçadas com	

NC e NC/AA.....	107
Figura 41: Diagrama de fases do CO ₂	115
Figura 42: Microscopia obtida por TEM das fibras de celulose após moagem (a) NCC e (b) NLC.....	119
Figura 43: Equipamento utilizado para expansão das espumas de EVA e redutor de volume.....	120
Figura 44: Pré-forma e espuma de EVA expandida com CO ₂ supercrítico.	120
Figura 46: Avaliação do tamanho de célula pela equação de Feret.....	122
Figura 46: Propriedades reológicas dos compósitos de EVA com diferentes teores de celulose.....	123
Figura 47: Propriedades dinâmico-mecânicas do EVA e dos nanocompósitos de EVA com celulose antes da expansão.	125
Figura 48: Micrografias obtidas por MEV das espumas de EVA, produzidas com pressão constante (2400 psi) e variação de temperatura (a) 40°C; (b) 80°C e (c) 120°C.....	127
Figura 50: Termogramas de DSC do EVA e dos compósitos de EVA com NC.....	128
Figura 50: Microscopia obtida por MEV das espumas de EVA com pressão constante (2400 psi); temperatura constante (80°C) e variação do teor de NCC: (a) 1%; (b) 2% e (c) 3%.....	129
Figura 51: Microscopia obtida por MEV das espumas de EVA com pressão constante (2400 psi); temperatura constante (80°C) e variação do teor de NLC: (a) 1% ; (b) 2% e (c) 3%.....	130
Figura 52: Micrografia obtida por MEV das espumas de EVA reforçadas com fibras longas de celulose.....	131
Figura 53: Microscopia obtida por MEV das espumas de EVA / NCC1% com variação de pressão durante o processo de expansão: (a) 1200; (b) 1800; (c) 2400; (d) 3000 e (e) 3600 psi.	132
Figura 54: Animais expostos a contaminações por derramamento de óleo em ambientes marítimos [Bai, 2014].	137
Figura 55: Reação entre um isocianato e um polioliol para formação do poliuretano (adaptado de Eaves, 2004; Hatchett, 2005).....	140
Figura 56: Reações na formação de espumas de poliuretano: (a) primeiro estágio; (b) estágio de decomposição e (c) formação de uréia (adaptado de Eaves, 2004)....	140
Figura 57: Morfologia de diferentes estruturas celulares de espumas de PU com densidade (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 25, (e) 30 (f) 35, (g) 40, (h) 45 e (i) 50 kg.m ⁻³	141

Figura 58: Mecanismo de reações de revestimento por organosilanos em um substrato [adaptado de Lu, 2013].	147
Figura 59: Fluxograma de processo para obtenção de espumas de PU.	150
Figura 60: Esquematização da proposta de revestimento por organosilanos.	152
Figura 61: Imagem fotográfica das espumas de PU após o revestimento com organosilano.	153
Figura 62: (a) ângulo de contato formado entre a gota do líquido e a superfície maior que 90° e (b) ângulo de contato formado entre a gota e a superfície menor que 90° [Ulman, 1991].	154
Figura 63: Metodologia aplicada para avaliação da capacidade de sorção estática das espumas de PU.	155
Figura 64: Metodologia utilizada na sorção dinâmica das espumas de PU.	156
Figura 65: Densidade das espumas de PU antes e após o revestimento com organosilano TEVS.	157
Figura 66: Micrografias obtidas por MEV das espumas de PU: (a) sem revestimento e (b, c e d) após o revestimento com organosilano.	159
Figura 67: Curvas de tensão x deformação, por compressão, das espumas de PU com diferentes densidades.	160
Figura 68: Mecanismo de deformação de uma simples estrutura representando uma célula aberta de espuma. A figura apresenta a estrutura antes e após a ação de uma força de compressão [Ashby, 2006].	161
Figura 69: Imagens obtidas por tomografias de Raios X da deformação das espumas de poliuretano em uma deformação por compressão em (i) 0%; (ii) 2%; (iii) 4%; (iv) 10%; (v) 23%; (vi) 40%; (vii) 65% e (ix) 80 % [Elliott, 2002].	162
Figura 70: Microscopia obtida por MEV das espumas de PU com diferentes densidades: (a) PU1; (b) PU2; (c) PU3; (d) PU4 e (e) PU5.	164
Figura 71: Imagens obtidas por MO das espumas de PU com diferentes densidades: (a) PU1; (b) PU2; (c) PU3; (d) PU4 e (e) PU5.	165
Figura 72: Espectro de FTIR da espuma de PU, antes e após o revestimento com organosilano.	166
Figura 73: Análise térmica do PU3, antes e após o revestimento com organosilano.	167
Figura 74: Influência da tensão superficial no ensaio de sorção estática da (a) espuma de PU sem tratamento e (b) PU com revestimento de TEVS.	168
Figura 75: Capacidade de sorção de óleo das espumas de PU, realizado pelo método de sorção estático.	170
Figura 76: Capacidade de coleta de óleo, considerando o mesmo volume para as	

diferentes espumas.....	171
Figura 77: Capacidade de coleta de óleo pelo método de sorção dinâmico.	172
Figura 78: Densidade das espumas de PU com diferentes teores de celulose, com e sem revestimento de organosilano.....	173
Figura 79: Micrografias obtidas por MEV da morfologia das espumas (a) Pu; (b) PU.C10; (c) PU.C20; (d) PU.C30 e (e) PU.C40.	174
Figura 80: Tensão x deformação das espumas de PU com diferentes teores de celulose.....	175
Figura 81: Microscopia obtida por MEV apresentado o detalhe nas bordas das células das espumas de (a) PU e (b) e (c) PU.C40 (sem revestimento).	175
Figura 82: Representação da estrutura de uma célula unitária de uma espuma de PU reforçada com celulose [Adaptado de Hussain, 2014; Ashby, 2006].	176
Figura 83: Termogramas de degradação das espumas de PU com diferentes teores de celulose (sem revestimento).	177
Figura 84: capacidade de sorção estática das espumas de PU com diferentes teores de celulose.....	180
Figura 85: Coleta de óleo, em gramas, das espumas de PU com diferentes teores de celulose e revestidas com organosilano.....	180

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Classificação das espumas poliméricas [Kord, 2011; Costeux, 2013].	30
Tabela 2 - Comparações entre diferentes metodologias de secagem de celulose [Peng, 2012; 2013].	37
Tabela 3: Características físicas e morfológicas das espumas de PLA e espumas de PLA reforçadas com celulose.	65
Tabela 4: Capacidade de sorção de água e óleo de soja das espumas de PLA.	69
Tabela 5: Propriedades térmicas observadas por DSC, na segunda corrida, para o PLA e os compósitos de PLA com celulose.	74
Tabela 6: Características das espumas de EVA produzidas em diferentes condições de temperatura (40, 60 e 120°C) e pressão constante (2400 psi).	127
Tabela 7: Características das espumas de EVA reforçadas com NCC e NLC, produzidas com temperatura constante (80°C) e pressão constante (2400 psi).	130
Tabela 8: Características das espumas de EVA, reforçadas com NCC 1%, produzidas com temperatura constante (70°C) e variação de pressão.	133
Tabela 9 – Características da capacidade de sorção teórica de espumas de PU comerciais com diferentes densidades.	143
Tabela 10: Formulações para obtenção de espumas de PU com diferentes densidades, em PCP (partes por cem de polioliol).	151
Tabela 11: Formulações adotadas para produção de espumas de PU com diferentes teores de MCC.	151
Tabela 12: Ângulo de contato das espumas de PU com e sem revestimento e diferentes teores de celulose.	178
Tabela 13: Capacidade de sorção de principais trabalhos reportados.	181

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AA – Acetilado
ACA - Aazodicarbonamida
ASTM - *American Society for Testing Materials*
CO₂ - Dióxido de Carbono
CSMT – Capacidade de Sorção Máxima teórica
DCP – Peróxido de Dicumila
DMA – Análise Dinâmico Mecânico
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX – Difração de Raios X
EPS - Poliestireno Expandido
EVA – poli(etileno-co-acetato de vinila)
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FLC – Fibras longas de celulose
GP – Grau de polimerização
IC – Índice de cristalinidade
kPa – Quilo Pascal
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MCC – Celulose microcristalina
MFI - Índice de fluidez
MO – Microscopia optica
MPa – Mega Pascal
MTO – Massa teórica total de óleo
N₂ - Nitrogênio
NBS - n-Bromosucinimida
NCC – Nanofibras curtas de celulose
NLC – Nanofibras longas de celulose
NF – Densidade de células
 η_{spec} - Viscosidade específica
PLA - Poli(ácido láctico)
PU – Poliuretano

RPM – rotações por minuto

s - segundos

So - Sorção

Tc – Temperatura de cristalização

Tcc – Temperatura de cristalização a frio

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

TEVS – trietoxivinilsilano

TEOS - Tetraetoxisilano

Tg – Temperatura de transição vítrea

Tm - Temperatura de Fusão

TV – Teor de vazios

TG - Análise Termogravimétrica

VE – Volume de vazios da espuma

Vf – Teor de vazios

X_c - Grau de cristalinidade

ΔH – Entalpia

β – Beta

ρ - Densidade

RESUMO

A nanotecnologia aplicada a espumas poliméricas é um campo emergente, pois permite que, mesmo com baixos teores de cargas, obtenham-se diferentes morfologias celulares durante a expansão das espumas. Com a alteração da morfologia celular em uma espuma polimérica, diferentes propriedades podem ser atribuídas e associadas às espumas poliméricas. Com base nisto, neste trabalho foi avaliada a influência da incorporação de micro e nanofibras de celulose em composições de diversas espumas poliméricas, produzidas com diferentes matrizes poliméricas e diferentes métodos de expansão. Para a realização deste estudo, o mesmo foi dividido em 4 etapas. Na etapa I, foram utilizadas nanofibras de celulose longas e curtas, obtidas por desfibrilação mecânica e as nanofibras foram secadas por extração supercrítica e liofilização. A celulose foi incorporada em uma matriz polimérica de poli(ácido láctico) - PLA, um polímero biodegradável, e as espumas de PLA foram produzidas por um método não-convencional de produção de espumas de PLA, no qual foi utilizado agentes químicos de expansão (azodicarbonamida) e a expansão foi produzida pelo método de expansão livre de pressão. Na etapa II, nanofibras curtas de celulose e nanofibras curtas de celulose acetilada, ou seja, fibras hidrofílicas e hidrofóbicas, foram incorporadas em uma matriz polimérica de poli(etileno-co-acetato de vinila) - EVA, pelo método de via úmida, no qual foi utilizada a suspensão de celulose (com baixo teor de água), junto com aditivos surfactantes e dispersantes. As espumas de EVA foram produzidas por compressão, pelo método de pressão constante, com o uso de agentes químicos (azodicarbonamida) de expansão e reticulantes (peróxido de dicumila). Na etapa III, nanofibras de celulose longas e curtas foram incorporadas no EVA, também pelo método de via úmida, com auxílio de surfactantes e dispersantes, porém a expansão das espumas foi realizada em uma autoclave, utilizando CO₂ no estado supercrítico como agente físico de expansão e sem a presença de agentes reticulantes. Neste capítulo também foram avaliadas as diferentes condições de operação do equipamento, como temperatura e pressão, avaliando a influência destes parâmetros na expansão das espumas com CO₂ no estado supercrítico. Na etapa IV, foi avaliado o desenvolvimento de diferentes formulações de espumas flexíveis de poliuretano (PU) com células abertas, e com diferentes teores de celulose microcristalina. As espumas

foram desenvolvidas para produção de sorventes, utilizadas na remediação de desastres que envolvem o derramamento de óleos em ambientes aquáticos. Foram produzidas espumas com diferentes densidades e com diferentes teores de celulose, e as mesmas foram revestidas com um organossilano (trietoxivinilsilano) para aumentar o grau de hidrofobicidade e seletividade da espuma de PU ao óleo. Como resultados principais, em geral observa-se que a presença da celulose atua como sítios para indução de uma maior nucleação de células durante a expansão das espumas, com isso, modificando a estrutura celular das espumas e promovendo, em geral, aumento na resistência mecânica por compressão das espumas sem comprometer ou alterar significativamente a densidade destas.

ABSTRACT

Nanotechnology applied to polymeric foams is an emerging field, since it allows, even with low filler content, to obtain different cell morphologies. With cell morphology change in polymeric foams, different properties can be assigned and associated to the polymeric foams. Based on this, this work evaluates the influence of the incorporation of micro and nanocellulose fibers in various polymer foams compositions, produced with different polymer matrices and different expansion methods. This study was divided into 4 stages. In stage I, it was used long and short cellulose nanofibers, obtained by mechanical defibrillation and the nanofibers were dried by supercritical extraction and lyophilization. The cellulose was incorporated in a poly(lactic acid) - PLA matrix, a biodegradable polymer, and PLA foams were produced by an unconventional method of producing PLA foam, using chemical foaming agent (azodicarbonamide) and on expansion process by free expansion method. In phase II, short cellulose nanofibers and short acetylated cellulose nanofibers, i.e., hydrophilic and hydrophobic fibers, were incorporated in a polymeric matrix of poly(ethylene-co-vinyl acetate) - EVA, by a wet method, in which it was used the suspension of cellulose (with low water content), together with surfactants and dispersants. The EVA foams were produced by compression, at constant pressure using chemical foaming agents (azodicarbonamide) and crosslinking agents (dicumyl peroxide). In stage III, long and short cellulose nanofibers were incorporated into EVA, also by the wet method, with the aid of surfactants and dispersants, but the expansion of the foam was carried out in an autoclave using CO₂ in supercritical state, as the physical foaming agent and without the presence of crosslinkers agent. In this section, it was also evaluated different conditions of the equipment operation, such as temperature and pressure, assessing the influence of these parameters on the foams expansion with CO₂ in supercritical state. In step IV, it was evaluated the development of different formulations of flexible polyurethane foams (PU) with open cells, and with different levels of microcrystalline cellulose. The foams were developed for the production of sorbents, used in remediation of disasters involving oil spills in aquatic environments. PU foams were produced with different densities and different cellulose contents, and they have been coated with an organosilane (triethoxyvinylsilane) to increase the hydrophobicity degree and selectivity

of the PU foam to the oil. As main results, it was generally observed, that the presence of the cellulose into the foams act as sites for induction of a higher cells nucleation during expansion, thereby modifying the cell structure of the foam and by this, promoting in general an increase in mechanical strength without compromising or significantly alter the density of the foam.

1 INTRODUÇÃO

Espumas poliméricas ou polímeros celulares são materiais porosos, que podem ser produzidos com uma vasta gama de propriedades para distintas aplicações, e representam um dos mais importantes segmentos para indústria de materiais poliméricos. As aplicações associadas às espumas poliméricas englobam os mais diversificados setores, como automobilístico, embalagens, esportes, vestuário, limpeza, construção, entre outros. As principais propriedades associadas às espumas poliméricas são: a baixa densidade em relação ao polímero base original, boas propriedades de isolamento termo acústico e alta resistência contra impactos, e em determinadas situações a capacidade de absorver e reter líquidos no interior de sua estrutura celular.

Estas propriedades são em geral consequência da natureza do polímero base utilizado, teor de vazios (porosidade) e morfologia das células. E com base nisso, atualmente várias tecnologias estão sendo utilizadas para produzir espumas poliméricas com diferentes morfologias celulares para diferentes aplicações comerciais.

Os principais fatores que influenciam na formação do tipo de estrutura celular em uma determinada espuma são: o processo utilizado para moldagem e conformação do polímero/espuma; o tipo de agente expensor (físico ou químico); a natureza do polímero e sua viscosidade; presença de aditivos e cargas que atuam na nucleação das células.

O interesse no uso de fibras vegetais, utilizados como elementos de reforços ou cargas modificadoras de morfologias celulares em espumas poliméricas, cresceu significativamente nos últimos anos devido ao seu grande potencial na substituição das fibras e cargas inorgânicas, como por exemplo, a fibra de vidro e o carbonato de cálcio respectivamente. As vantagens associadas com o uso de fibras vegetais estão no baixo efeito nocivo ao meio ambiente, pois, entre as suas propriedades, está o fato de serem provenientes de fontes renováveis, biodegradáveis, atóxicas e de menor densidade e abrasividade, quando comparadas às fibras inorgânicas.

Fibras de celulose tem ganhado atenção no meio acadêmico e industrial, na utilização como elementos de reforços em compósitos poliméricos, em função de sua multifuncionalidade e possibilidade de modificações químicas e físicas na estrutura da celulose. Modificações químicas da celulose representam uma alteração da estrutura

primária da celulose. Já as modificações físicas da celulose incluem o aumento da rugosidade superficial e a diminuição do tamanho da fibra, que podem chegar até níveis nanométricos. Com a diminuição do diâmetro da fibra, promove-se o aumento da razão de aspecto da mesma e com isto, conseqüentemente uma maior área de contato pode ser promovida no compósito, ou seja, maior interação entre as fibras de celulose e a matriz polimérica.

Vários estudos reportam vantagens no uso de nanocargas em espumas poliméricas, como elementos de reforços e modificadores da estrutura celular da espuma. O desenvolvimento de espumas com nanocompósitos é uma das mais recentes tecnologias evolutivas das espumas poliméricas. As espumas de nanocompósitos oferecem um potencial atraente para a diversificação e aplicação de materiais poliméricos convencionais. As nanocargas possuem alta razão de aspecto, e com isso induzem uma alta nucleação heterogênea durante a expansão da espuma, permitindo assim a modificação da morfologia das células da espuma com baixos teores de cargas, e assim, possibilitar a indução na formação de células de tamanhos, geometrias e densidade de células diversificadas. Deste modo, este trabalho visa a produção de diferentes espumas poliméricas reforçadas com celulose e nanocelulose.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Espumas Poliméricas

Espumas poliméricas, polímeros celulares ou polímeros expandidos são materiais constituídos por no mínimo duas fases, sendo uma a fase sólida, constituída por uma matriz polimérica e a outra a fase gasosa, que é a distribuição de núcleos porosos que são promovidos pela ação de gases oriundos de um agente expensor. Em resumo, são materiais poliméricos com bolhas de ar dispersas em uma matriz polimérica, e essas bolhas são comumente denominadas por células. Pela presença de um sistema poroso, espumas poliméricas geralmente são materiais com densidade reduzida em relação ao seu constituinte primário (polímero) [Frollini, 1999; Azevedo, 2010].

De acordo com o polímero utilizado, tipo de agente expensor, condições de processamento e uso de aditivos ou cargas, diferentes morfologias celulares podem ser obtidas em uma espuma polimérica. Em geral, as espumas poliméricas são subdivididas em duas categorias: espumas de células fechadas e abertas. As espumas de célula fechadas caracterizam-se por núcleos porosos independentes, distribuídos em formas isoladas e a fase gasosa de cada célula é totalmente independente uma da outra. As espumas com células abertas caracterizam-se pela interconexão das células com a presença de poros no contorno das células [Rabello, 2000]. A Figura 1 representa esquematicamente por desenho e por micrografias de MEV, espumas com (a) célula fechada e (b) célula aberta. Já na Figura 2, são apresentados os detalhes no interior de cada espuma.

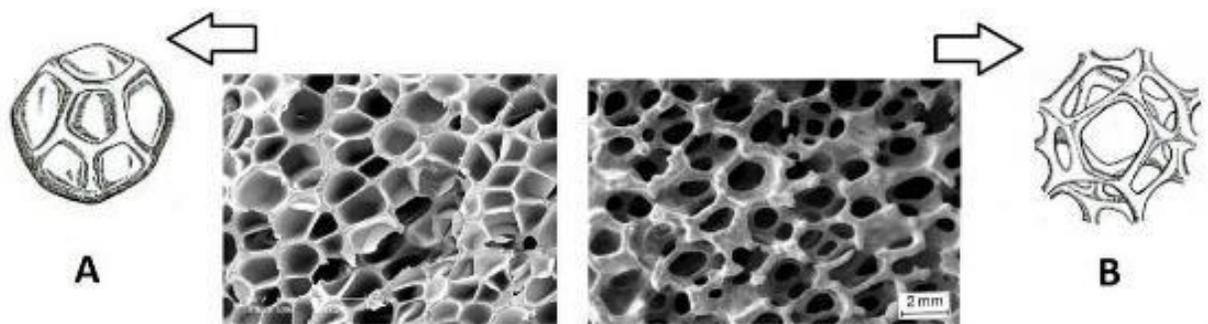


Figura 1: Representação de espumas poliméricas com (a) célula fechada e (b) célula aberta [Adaptado de Rabello, 2000].

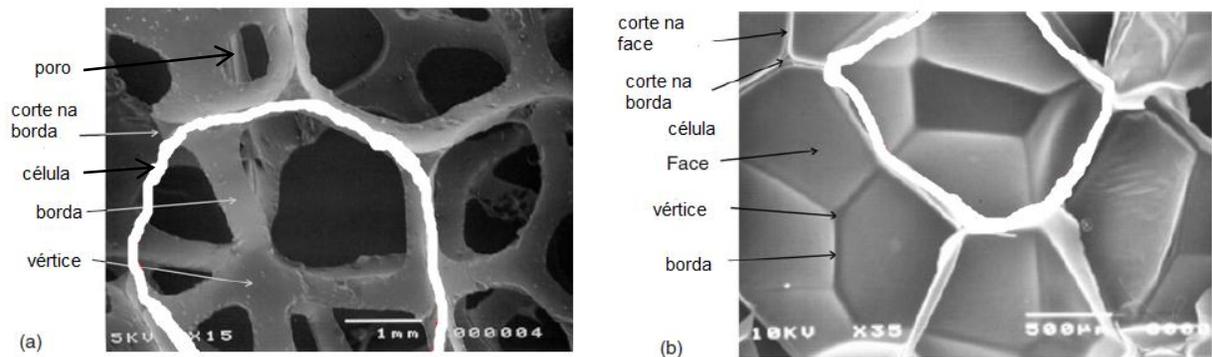


Figura 2: Detalhes no interior de espuma com (a) células abertas e (b) células fechadas [Mills, 2007].

Entre as propriedades de grande interesse nas espumas poliméricas, destacam-se a densidade reduzida (leveza e menor consumo de material), maior rigidez específica (relação rigidez/peso), capacidade de absorção de impactos, boas propriedades dielétricas e alto isolamento térmico e acústico. Se a espuma apresenta morfologia composta por células abertas, outra propriedade de grande interesse é a capacidade de absorção de líquidos [Rabello, 2000].

Espumas podem também ser classificadas quanto a sua natureza mecânica, ou seja, dependendo do tipo de espumas poliméricas, elas podem ser classificadas em rígida ou flexível. As espumas rígidas são subdivididas, dependendo da aplicação, em estrutural (alta resistência mecânica) ou não-estrutural (utilizada principalmente como isolamento acústico ou térmico). Já as espumas flexíveis podem ser subdivididas em viscoelásticas e de alta resiliência ou histerese [Eaves, 2004].

Espumas poliméricas podem ser produzidas por meio de uma grande variedade de processos. Os métodos mais comuns de obtenção de estruturas celulares em polímeros baseiam-se na incorporação de um agente expensor (ou agente espumante) em uma matriz polimérica. Este agente expensor pode ser de natureza física, como por exemplo, constituído de líquidos de baixo ponto de ebulição que volatilizam durante o processamento; ou química, que são substâncias químicas sólidas que se decompõem com o aumento da temperatura, gerando gases como o nitrogênio (N_2) e o dióxido carbônico (CO_2). Existem vários tipos de agentes químicos de expansão, e eles diferem basicamente no tipo de gás gerado e no tipo de reação que a formação deste gás produz, que pode ou absorver energia (endotérmico) ou liberar energia (exotérmico)

[Rabello, 2000; Li, 2003; Bledzki, 2006].

A produção de uma espuma com agentes químicos de expansão ocorre pela inserção de componente orgânico, que se degrada após uma exposição a altas temperaturas, gerando gases com CO₂ e N₂. Isto resulta na liberação de gases, que formarão as células das espumas. Técnicas utilizando agentes físicos incluem a mistura de um gás em um polímero fundido ou no estado líquido. Em seguida, uma instabilidade termodinâmica é induzida por uma mudança da pressão ou temperatura para que ocorra a nucleação de bolhas pelo agente físico de expansão. Após nucleação, o crescimento da bolha é controlado por redução da temperatura do polímero, no caso de materiais termoplásticos ou por meio de reações químicas, em termorrígidos [Sauceau, 2007, Klempner, 1991].

Deste modo, as propriedades das espumas poliméricas são, em geral, consequências da natureza do polímero, da densidade aparente e da morfologia celular da espuma. A densidade aparente determina a relação de propriedades mecânicas e juntamente com o polímero que a constitui, são geralmente responsáveis pela rigidez, resistência às altas temperaturas e aos agentes químicos. A morfologia, como tamanho e quantidade de células, é responsável pelas propriedades térmicas, acústicas e pela absorção e difusão de impactos e a capacidade de absorver líquidos bem como impacta nas propriedades mecânicas finais da espuma [Frollini, 1999].

Espumas poliméricas podem ser produzidas com uma grande variedade de densidades, desde 1,6 kg/m³ até 960 kg/m³, e a densidade está fortemente ligada às características mecânicas da espuma. Outros fatores associados às características mecânicas de espumas poliméricas são: densidade de células (número de células por unidade de área), tamanho das células, espessura da borda no contorno das células, porosidade (células abertas) e a presença de cargas [Klempner, 1991].

Teoria da expansão de espumas poliméricas

A formação da espuma polimérica com agentes expansores envolve basicamente 3 etapas: formação das bolhas, crescimento das bolhas e estabilidade da bolha [Klempner, 1991; Rabello, 2000; Sampaio, 2004].

A Figura 3 representa, de forma esquematizada, o mecanismo de formação de células em matriz poliméricas, utilizando agentes expansores químicos. A primeira

etapa é a formação da bolha de gás no interior da fase líquida (polímero no estado plastificado / fundido). No primeiro momento (Figura 3a), o polímero misturado com agente expensor (azodicarbonamida, representado pela sigla ACA), começa a sofrer a ação do calor e plastifica, mas não o suficiente para que ocorra a decomposição do agente expensor. Com aumento da temperatura (Figura 3b), inicia-se a decomposição do agente expensor na massa polimérica já plastificada, proporcionando liberação de gás e formação de células de gás dentro do polímero fundido, aumentando seu volume (Figuras 3c, 3d, 3e e 3f). As células crescem até que a pressão atinja um ponto de equilíbrio com a tensão superficial das paredes da célula. A formação e estabilização das células estão apresentadas nas Figuras 3g e 3h, e referem-se à solidificação da matriz polimérica para manter a geometria da estrutura celular formada [Klempner, 1991; Zhang, 2001; Sampaio, 2004].

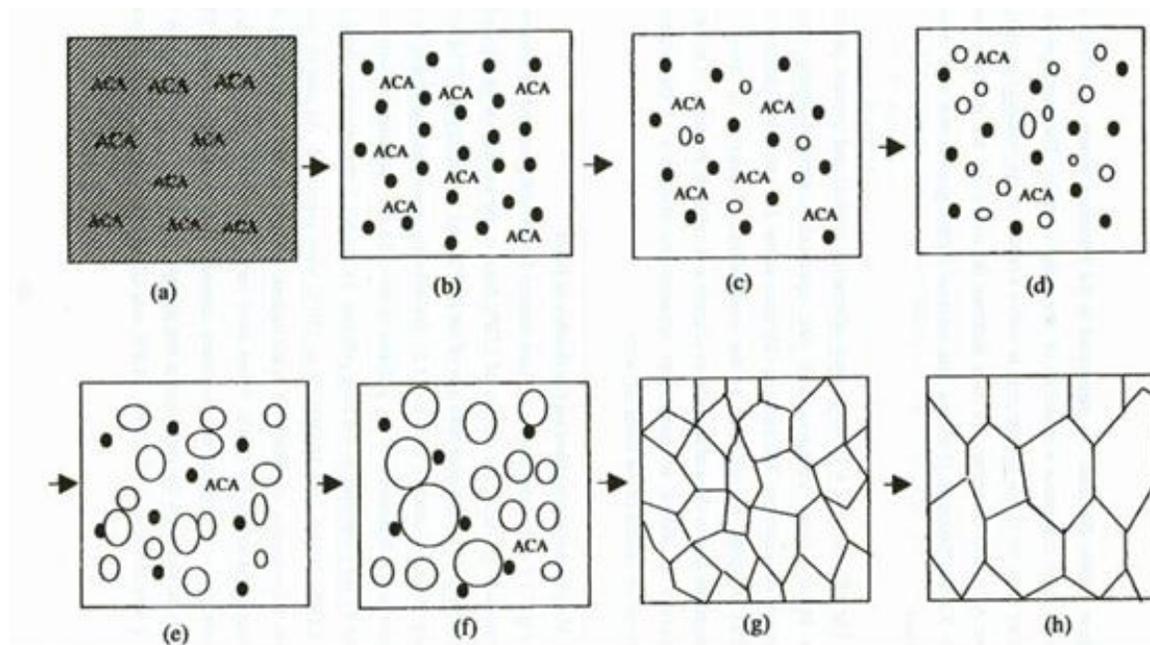


Figura 3: Mecanismo de crescimento de células em polímeros expandidos [adaptado de Zhang, 2011].

De acordo com Kord et al. (2011), as espumas são classificadas principalmente pela densidade final da espuma, mas também pela densidade das células e tamanho das células. Sua classificação é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação das espumas poliméricas [Kord, 2011; Costeux, 2013].

Tipo de espuma	Tamanho da Célula (μm)	Densidade das células (células.cm^{-3})
Convencional	>300	< 10^6
Células finas	10 – 300	$10^6 - 10^9$
Microcelular	300 – 1	$>10^9 - 10^{12}$
Nanocelular	< 1	$> 10^{13}$

O tamanho e a densidade das células influenciam diretamente nas propriedades físicas e mecânicas das espumas poliméricas. Em geral, espumas microcelulares possuem maiores propriedades mecânicas e maiores densidades, enquanto as espumas convencionais possuem maior resiliência, isolamento térmica e acústica e absorção de água [Kord, 2011].

Segundo Rabello (2000), os principais fatores que influenciam na formação do tipo de espuma são: o tipo de processo utilizado para moldagem e conformação do polímero/espuma; o tipo de agente expensor; a natureza do polímero e sua viscosidade; presença de aditivos e cargas para a nucleação das células.

A inserção de cargas em espumas poliméricas geralmente está associada na redução do custo do artefato final, bem como na modificação de alguma propriedade específica, como por exemplo, aumento da rigidez, aumento estabilidade térmica, maior nucleação das células (células de menor tamanho e em maior quantidade), facilitar a abertura de poros, retardante de chamas ou alterar alguma característica superficial na parede polimérica, no contorno das células [Vilar, 2004; Shan, 2012]. Atualmente as cargas mais utilizadas em formulação de espumas poliméricas consistem de materiais inorgânicos, mas, recentemente o uso de materiais orgânicos, como fibras vegetais, tem despertado interesse pelo fato de serem menos abrasivas e mais leves quando comparadas aos materiais inorgânicos [Shan, 2012].

Nucleação de células é um termo designado a qualquer processo que induz a

formação de uma bolha na matriz do polímero. Considerando-se uma massa fundida de polímero já completamente saturada com um agente de expansão, com uma mudança de fase, seja por indução de temperatura ou pressão, o sistema torna-se supersaturado. Por conseguinte, a solução de polímero com gás tende a formar pequenas bolhas a fim de restabelecer um estado estável de baixa energia. A teoria da nucleação clássica de células em materiais poliméricos classifica a nucleação de células em dois tipos: nucleação homogênea e nucleação heterogênea [Park, 1995; Jones, 199; Trone 2004; Leung, 2009], conforme ilustrado na Figura 4.

Na nucleação homogênea, com a mudança de fase, ocorre aleatoriamente a formação espontânea de pequenas bolhas de ar dentro da matriz polimérica, e quando uma bolha atinge um tamanho crítico, as demais bolhas, de menor tamanho, tendem a migrar para esta região, coalescendo e propagando o crescimento desta unidade. Também é atribuída a existência de pequenos vazios na matriz polimérica, que favorecem a migração do gás oriundo do agente expensor para esta região.

Na nucleação heterogênea, sugere-se que o gás é disperso em um ambiente heterogêneo, com no mínimo duas fases distintas. Entre os elementos heterogêneos atribuídos a esta teoria, destacam-se o uso de cargas, diferentes matrizes poliméricas e também cristais (no caso de polímeros semicristalinos). Durante a formação da célula, o gás tende a migrar para a região de menor energia. Em um sistema heterogêneo com cargas, a região de menor energia encontra-se preferencialmente na região da interface da carga, ou seja, na área de contato do polímero com a carga. A manipulação desta região de interface, seja pelo teor ou pelo tamanho da carga, pode impactar na variação da morfologia celular da espuma em formação [Leung, 2009].

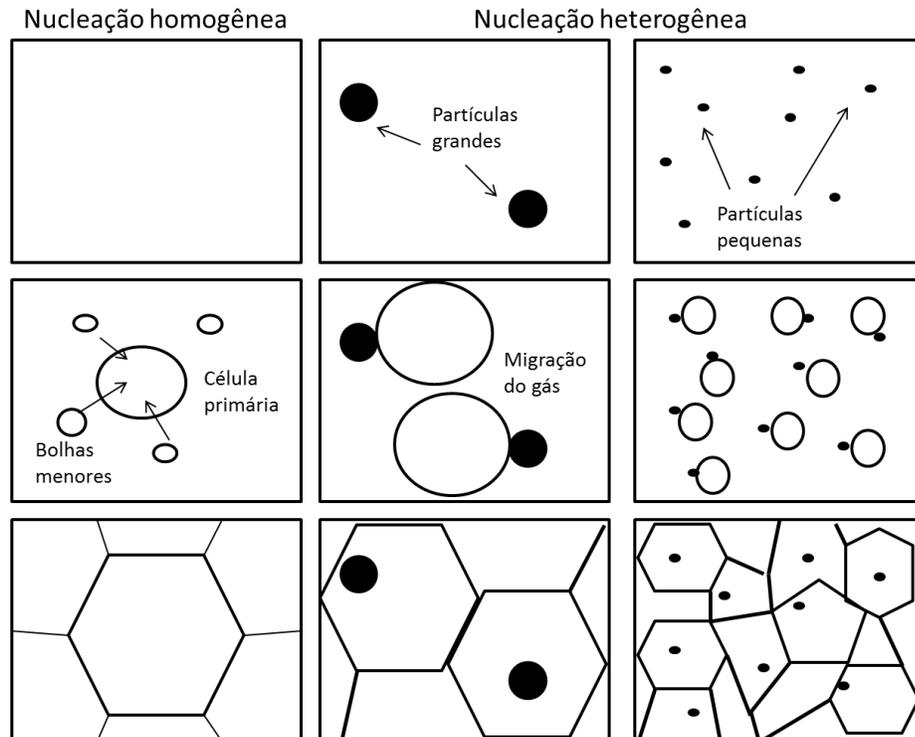


Figura 4: Nucleação homogênea e heterogênea de células em uma espuma polimérica. Na nucleação heterogênea destacam-se diferentes tamanhos de partícula.

2.2 Nanofibras de Celulose como cargas em compósitos poliméricos

O interesse no uso de fibras vegetais cresceu significativamente nos últimos anos na aplicação como elementos de reforço em compósitos poliméricos, pelo seu potencial na substituição de fibras e cargas inorgânicas, como por exemplo, a fibra de vidro e o carbonato de cálcio. As fibras vegetais possuem como propriedades de interesse o fato de proverem de fontes renováveis, biodegradabilidade, atoxicidade, e menor densidade e abrasividade, quando comparadas às fibras inorgânicas [Abdelmouleh, 2002; Goussé, 2004; Kuboki, 2009].

Várias fibras vegetais estão sendo estudadas atualmente para atuar como elementos de reforço e enchimento em compósitos poliméricos, e entre estas, a fibra de celulose é um dos principais componentes que está presente estruturalmente em todas as fibras vegetais. Além das propriedades associadas às fibras vegetais já citadas, a

celulose é um dos materiais mais abundantes na natureza e pode ser obtido de distintas fontes, como: plantas (por exemplo, árvores de eucalipto e pinus, curauá, algodão, entre outras), microbiana (*Acetobacter xylinum*), seres marinhos (tunicatos), frutas (coco, sementes, entre outras) e subprodutos da agricultura (como por exemplo a palha de milho ou arroz) [Liu, 2014].

A celulose (Figura 5) pode ser representada quimicamente como um homopolissacarídeo linear constituído por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$)_n, unidas por ligações glicosídicas, e o “n” representa o grau de polimerização. Fibras de celulose provenientes de fibras vegetais, possuem essencialmente em sua composição o elemento primário celulose, porém conforme o processo utilizado para sua obtenção, pode conter pequenos fragmentos de hemicelulose e lignina [Haafiz, 2014; Pandey, 2012].

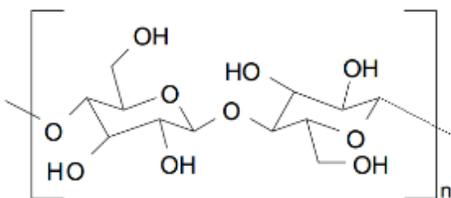


Figura 5: Representação da unidade repetitiva da celulose [Eichhon, 2010].

O uso da celulose em compósitos poliméricos tem ganhado atenção no meio acadêmico e industrial em função de sua multifuncionalidade e possibilidade de modificações químicas e físicas na estrutura da celulose. Modificações físicas na celulose incluem o aumento da rugosidade superficial e/ou a diminuição do tamanho da fibra. Com a diminuição do diâmetro da fibra, promove-se o aumento da razão de aspecto da mesma e com isto, conseqüentemente uma maior área de contato pode ser promovida no compósito, ou seja, maior interação entre as fibras de celulose e a matriz polimérica.

O uso de nanomateriais é uma tecnologia emergente multidisciplinar, com aplicação em diversas áreas tais como farmacêutica, cosmética, eletrônica, médica, polimérica, entre outras. A nanotecnologia consiste em produzir estruturas com dimensões compreendidas entre 0,1 e 100 nanômetros, região na qual as propriedades

dos materiais são potencializadas para obtenção de materiais com elevado desempenho [Pacheco-Torgal, 2011]. O termo *nano* é uma indicação de uma unidade de medida, equivalente a um bilionésimo de um metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ou aproximadamente a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos [Durán, 2006].

Nanocompósitos poliméricos são definidos como uma classe de materiais conjugados, geralmente formado por uma fase contínua, correspondente à matriz polimérica e uma fase dispersa, composta por substâncias com dimensões nanométricas (o agente de reforço) [Esteves, 2004; Seydibeyoglu, 2008]. A nanotecnologia aplicada a compósitos poliméricos é um campo emergente e tem despertado interesse pelo fato de proporcionar, com baixos teores de cargas, aumento na resistência mecânica sem prejudicar as propriedades elásticas (capacidade de deformação) dos compósitos. As razões para as correlatadas melhorias com o uso de nanocargas são decorrentes do tamanho nanométrico do reforço por apresentar uma área superficial muito maior do que as cargas convencionalmente utilizadas (geralmente em escalas micrométricas), sendo assim os defeitos da fase de reforço na interface são reduzidos a níveis nanométricos. Além da possibilidade de aperfeiçoamento mecânico com o uso de nanocargas, na maioria das vezes, o compósito pode manter a transparência original do polímero, pois as fibras ou partículas possuem diâmetro menor que um décimo da luz visível, e não são afetadas pelo espalhamento da luz na matriz polimérica, contanto que o polímero possua seletividade ao espalhamento da luz, portanto, um conceito aplicado a materiais amorfos ou com baixo grau de cristalinidade [Seydibeyoglu, 2008].

Já o termo nanocelulose geralmente refere-se a materiais celulósicos em que pelo menos uma das dimensões da fibra deve estar na escala nanométrica. Nanoestruturas celulósicas proveniente de fontes vegetais podem ser classificadas em duas categorias principais, com base nas suas dimensões, aplicações e métodos de preparação: (a) nanofibras de celulose ou nanofibras longas de celulose (NLC) e (b) nanocristais de celulose ou nanofibras curtas de celulose (NCC ou NC) [Siqueira, 2009; Peng, 2012].

A Figura 6 apresenta as duas formas convencionais de nanoestruturas de celulose de origem vegetal. Em geral, a CN apresenta a forma de filamentos alongados e flexibilidade limitada, pelo fato de não possuir regiões amorfas, e baixa razão de

aspecto (comprimento / diâmetro). Geralmente são obtidas por tratamentos químicos, como a hidrólise ácida, e possuem diâmetros próximos de 2 a 20 nm com comprimento de 100 nm a vários micrômetros. Já NLC podem ser classificadas como a menor parte estrutural da fibra vegetal, compostas por um conjunto de moléculas de celulose com comprimento longo, alta flexibilidade e capacidade de emaranhamento. Possuem em geral, diâmetros abaixo de 100 nm, com comprimento variável e intercalação de regiões amorfas e cristalinas. Geralmente são obtidos por processo mecânico com ou sem a combinação de algum processo químico [Khalil, 2014; Saunders, 2014].

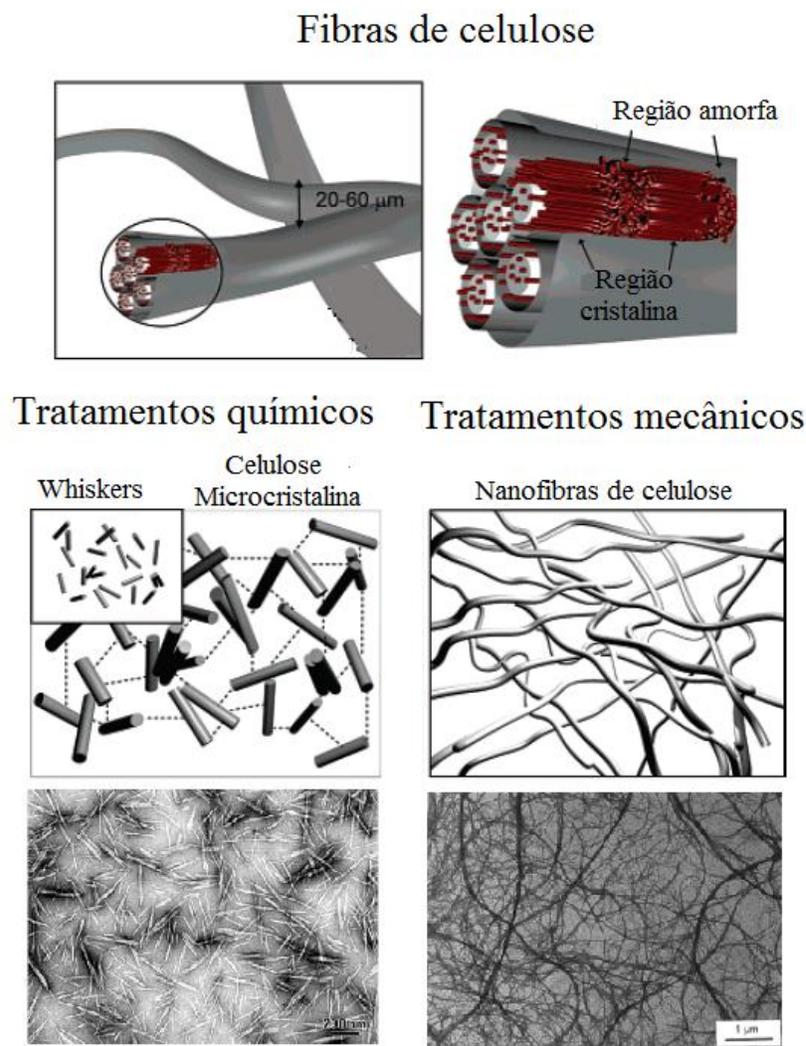


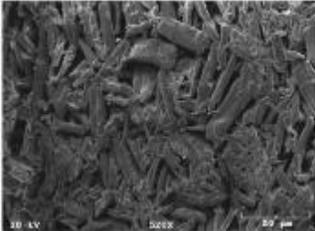
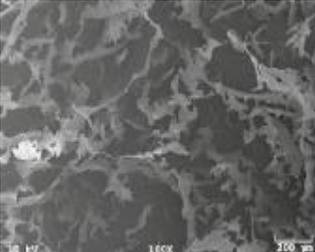
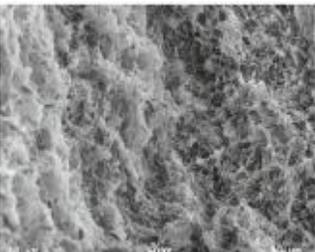
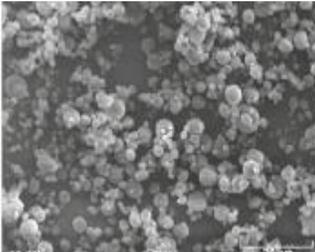
Figura 6: Comparação entre os diferentes tipos de nanoestrutura de celulose [Dufresne, 1996; Paako, 2007; Habibi, 2008]

De acordo com Chen e colaboradores (2011), diferentes métodos de obtenção de nanoestruturas de celulose como, tratamento mecânico, térmico, químico e biológico permitem a obtenção de diferentes tipos de nanofibras, sendo também dependente da matéria-prima e do pré-tratamento utilizado. Quando as microfibrilas de celulose e nanofibras são isoladas a partir de fibras vegetais, características como biodegradabilidade, biocompatibilidade e reprodutibilidade são também observadas nas mesmas.

Seja química ou mecanicamente, a maioria dos processos de obtenção de nanoestruturas de celulose são realizadas em suspensões em meio aquoso, sendo assim necessário a desidratação da suspensão de celulose para obtenção da nanoestrutura seca. Porém, o processo de secagem da celulose mantendo a escala nanométrica da fibra é um ponto crítico durante a desidratação. Durante a secagem convencional por evaporação da água em altas temperaturas, ocorre uma atração entre as fibras de celulose, promovidas por pontes de hidrogênio decorrentes da presença de hidroxilas na superfície da celulose, e isto promove a formação de aglomerados de fibras com conseqüente perda da escala nanométrica [Peng, 2012]. O processo de aglomeração durante a secagem em altas temperaturas (também conhecido por *hornification*) tem sido frequentemente reportada como uma ligação irreversível ou parcialmente reversível entre as hidroxilas presentes na celulose [Voronova, 2012].

De acordo com a metodologia aplicada no processo da desidratação de suspensões de água e celulose, diferentes morfologias e propriedades podem ser obtidas nas fibras de celulose em função do método aplicado. Peng e colaboradores (2012) e (2013), avaliaram diferentes processos de secagem de para obtenção de nanoestruturas de celulose: secagem em estufa (evaporação de solvente), liofilização, secagem supercrítica e secagem por aspensão (*spray-drying*). No estudo, nanoestruturas de celulose em suspensão foram estudadas em duas formas: NLC e NCC. Os autores observaram que para cada tipo de secagem ocorre um mecanismo de aglomeração diferente. A Tabela 2 apresenta a comparação entre os 4 métodos estudados.

Tabela 2 - Comparações entre diferentes metodologias de secagem de celulose [Peng, 2012; 2013].

Tipo de Secagem	Morfologia	Vantagens	Desvantagens
Evaporação de Solvente		<ul style="list-style-type: none"> - Baixo custo; - Processo rápido. 	<ul style="list-style-type: none"> - Aglomeração; - Perda da escala nanométrica.
Liofilização		<ul style="list-style-type: none"> - Parte das fibras fica em escala nanométrica; - Processo relativamente estável; - Aplicações em NCC e NLC. 	<ul style="list-style-type: none"> - Processo lento; - Em dadas situações pode aglomerar; - Processos de dessorção de água não congelada influencia na estabilidade do produto seco.
Extração supercrítica		<ul style="list-style-type: none"> - Boa eficiência na secagem, mantendo a escala nanométrica das fibrilas de celulose; - Utilizado principalmente na secagem de NLC. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custo elevado. - Processo complexo com grandes quantidades de solventes utilizados. Antes da extração é necessária a troca de solventes da água para álcool ou acetona; - Não recomendado para NCC.
Spray-drying		<ul style="list-style-type: none"> - Processo contínuo; - Baixo custo operacional do equipamento; - Utilizado principalmente na secagem de nanocristais de celulose. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pode ocorrer a formação de particulados aglomerados; Os tamanhos de partículas podem variar de nano a micrométrica; - O uso de materiais acima da escala pode entupir o sistema de aspersão. - Não recomendado para NLC.

De maneira sucinta, métodos convencionais de secagem por evaporação de solventes não são eficientes em manter as fibras em escala nanométrica, em função da presença dos grupos químicos hidroxilas promoverem a interação entre as fibras, e conseqüentemente a formação de aglomerados irreversíveis. O método de secagem por liofilização pode ser aplicado tanto a NCC quanto a NLC, porém, é descrito como um método que requer altos tempos de secagem e em alguns casos com baixa eficiência e com perda da escala nanométrica. A secagem por extração supercrítica é um dos métodos mais eficientes na secagem de nanoestruturas de celulose, porém está limitado a NLC. Na secagem via extração supercrítica, a NCC poderia ser arrastados com o solvente (CO₂). Já a secagem por *spray drying* promove a formação de particulados, que é interessante para secagem de suspensões de NCC. Assim, os processos de obtenção e secagem devem ser avaliados e estudados para que seja escolhido o que mais se adapta as condições finais do produto desejado, pois em cada método aplicado será obtido um tamanho e morfologia distinta de nanocelulose.

2.3 Referências

Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Ben Salah, A.; Belgacem, M. N.; Gandini, A. Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose. *Langmuir*, v. 18, p. 3203-3208, 2002.

Azevedo, J.B.; Chávez, M.A.; Rabello, M.S. Efeito de reticulante na morfologia e propriedades físico-mecânicas de espumas poliméricas obtidas com EVA e EPDM. *Revista Polímeros: Ciência e tecnologia*, v. 20, p. 407–414, 2010.

Bledzki, A.K. Microcellular Injection Molded Wood Fiber-PP Composites: Part I - Effect of Chemical Foaming Agent Content on Cell Morphology and Physico-mechanical Properties. *Journal of Cellular Plastics*, v. 42, p. 63–76, 2006.

Chen, W.; Yu, H.; Liu, Y. Preparation of millimeter-long cellulose I nanofibers with diameters of 30–80 nm from bamboo fibers. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 453– 461, 2011.

Costeux, S.; Zhu, L. Low density thermoplastic nanofoams nucleated by nanoparticles. *Polymer*, v. 54, p. 2785-2795, 2013.

Dufresne, A.; Cavallé, J.; Vignon, M.R. Mechanical Behavior of Sheets Prepared from Sugar Beet Cellulose Microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64(6), p. 1185-1194, 1996.

Durán, N.; Mattoso, L.H.C.; Morais, P.C. *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. Ed. Artliber, São Paulo/SP, 2006.

Eichhorn, S. J.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Marcovich, N.E.; Capadona, J.R.; Rowan, S.J.; Weder, C.; Thielemans, W.; Roman, M.; Rennecker, S.; Gindl, W.; Veigel, S.; Keckes, J.; Yano, H.; Abe, K.; Nogi, M.; Nakagaito, A.N.; Mangalam, A.; Simonsen, J.; Benight, A.S.; Bismarck, A.; Berglund, L.A.; Peijs, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, v. 45(1), p. 1-33, 2010.

Esteves, A.C.C.; Timmons, A.B.; Trindade, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Química Nova*, v. 27(5), p. 798-806, 2004.

Frollini, E.; Carvalho, G. de. Lignina em Espumas Fenólicas. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 9, p. 66–75, 1999.

Goussé, C.; Chanzy, H.; Cerrada, M.L.; Fleury, E. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer*, 45, 1569–1575, 2004.

Haafiz, M.K.M.; Hassan, A.; Zakari, Z.; Inuw, I.M. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oilpalm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 103, p.119-125, 2014.

Habibi, Y.; Dufresne, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules*, v. 9 (7), p. 1974–1980, 2008.

Jones, S.F.; Evans, G.M.; Galvin, K.P. Bubble Nucleation from Gas Cavities – A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 80(1), p. 27-50, 1999.

Kuboki, T.; Lee, Y.H.; Park, C.B.; Sain, M. Mechanical properties and foaming behavior of cellulose fiber reinforced high-density polyethylene composites. *Polymer Engineering & Science*, v. 49, p. 2179–2188, 2009.

Kord, B.; Varshoei, A.; Chamany, V. Influence of Chemical Foaming Agent on the Physical, mechanical, and morphological properties of HDPE/Wood flou/nanoclay

- composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 30, p. 1115-1124, 2011.
- Khalil, H.P.S.A.; Davoudpour, Y.; Islam, Md. N.; Mustapha, A.; Sudesh, K.; Dungani, R.; Jawaid, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 649– 665, 2014.
- Klempner, D.; Frisch, K.C. *Handbook of Polymeric Foams and Foams Technology*. Ed. Hanser Publishers, 1991.
- Leung, S.N.S. *Mechanisms of Cell Nucleation, Growth, and Coarsening in Plastics Foaming: Theory, Simulation, and Experiment*. PhD Thesis. Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, 2009.
- Li, Q.; Matuana, L.M. Foam extrusion of high density polyethylene/wood-flour composites using chemical foaming agents. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 88, p. 3139–3150, 2003.
- Liu, D. Y.; Sui, G.X.; Bhattacharyya, D. Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films. *Composites Science and Technology*, v. 99, p. 31–36, 2014.
- Mills, N. *Polymer Foams Handbook: Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide*. Ed. Elsevier Science, 2007.
- Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*, v. 25, p. 582-590, 2011.
- Paakko, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykanen, A.; Ahola, S.; Sterberg, M.O.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P.T.; Ikkala, O.; Lindstrom, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules*, v. 8, p. 1934-194, 2007.
- Pandey, J.K.; Takagi, H.; Nakagaito, A.N.; Saini, D.; Ahn, S. -H. An overview on the cellulose based conducting composites. *Composites: Part B*, v. 43, p. 2822–2826, 2012.
- Park, C.B.; Baldwin, D.F.; Suh, N.P. Effect of the Pressure Drop Rate on Cell Nucleation in Continuous Processing of Microcellular Polymers. *Polymer Engineering and Science*, v. 35(5), p. 432-440, 1995.

Peng, Y.; Gardner, D.J.; Han, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*, v. 19, p. 91–102, 2012.

Peng, Y.; Gardner, D.J.; Han, Y.; Kiziltas, A.; Cai, Z.; Tshabalala, M.A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose*, v. 20, p. 2379–2392, 2013.

Rabello, M. *Aditivação de Polímeros*. Ed. Artliber, São Paulo / SP, 2000.

Sampaio, M.C.R.R. *Influência das Condições de Processamento na Estrutura e Comportamento Mecânico de Espumas Estruturais Injectadas com Agentes Expansores Químicos*. 2004. Tese (Mestre em Ciência e Engenharia de Polímeros), Universidade do Minho, Portugal, 2004.

Sauceau, M.; Nikitine, C.; Rodier, E.; Fages, J. Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 43 p. 367–373, 2007.

Sauders, R.E.; Pawlak, J.J.; Lee, J.M. Properties of surface acetylated microfibrillated cellulose relative to intra- and inter-fibril bonding. *Cellulose*, v. 21, p. 1541-1552, 2014.

Seydibeyoglu, M.O.; Oksman, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Composites Science and Technology*, v. 68, p. 908–914, 2008.

Shan, C.W.; Izwana Idris, M.; Ghazali, M.I. Study of flexible polyurethane foams reinforced with coir fibres and tyre particles. *International Journal of Applied Physics Math*. v. 2, p. 123–130, 2012.

Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules*, v. 10(2), p. 425-432, 2009.

Throne, J.L. *Thermoplastic Foam Extrusion: An Introduction*. Ed. Carl Hanser Verlag, Munich, 2004.

Vilar, W (2004). *Química e Tecnologia dos Poliuretanos* (Rio de Janeiro). Disponível em www.poliuretanos.com.br

Voronova, M.I.; Zakharov, A.G.; Kuznetsov, O.Y.; Surov, O.V. The effect of drying

technique of nanocellulose dispersions on properties of dried materials. *Materials Letters*, v. 68, p. 164–167, 2012.

Zhang, J.; Rizvi, G.; Park, C. Effects of Wood Fiber Content on the Rheological Properties, Crystallization Behavior, and Cell Morphology of Extruded Wood Fiber/HDPE Composites Foams. *Bio Resources* v. 6, p. 4979–4989, 2011.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos expandidos (espumas poliméricas) com diferentes matrizes poliméricas, obtidas por diferentes métodos de expansão e utilizando como carga/agente de nucleação micro e nanoestruturas de celulose.

3.2 Específicos

- Obtenção de nanoestruturas, com fibras longas e curtas de celulose, obtidas por desfibrilação mecânica;
- Avaliação da incorporação e dispersão de nanocelulose em polímeros termoplásticos por diferentes métodos: 1) incorporação de nanocelulose seca por liofilização e extração supercrítica; e 2) a incorporação da nanocelulose em suspensão aquosa utilizando surfactantes e óleos dispersantes;
- Desenvolvimento de espumas biodegradáveis de poli(ácido láctico)-PLA reforçadas com nanocelulose, e expandidas com agentes químicos de expansão (azodicarbonamida);
- Desenvolvimento de espumas de poli(etileno-co-acetato de vinila)-EVA reforçadas com nanocelulose, produzida com agentes químicos de expansão (azodicarbonamida) e agente reticulante (peróxido de dicumila) e expandidas em uma prensa térmica;
- Desenvolvimento de espumas de poli(etileno-co-acetato de vinila) reforçadas com nanocelulose, e expandido com dióxido de carbono (CO₂) supercrítico, avaliando diferentes condições de operação, como temperatura e pressão, nas propriedades morfológicas das espumas;
- Desenvolvimento de diferentes morfologias e densidades de espumas flexíveis

de poliuretano, com células abertas e com a incorporação de celulose microcristalina e avaliar a capacidade de sorção das espumas;

- Modificação química da fração sólida das espumas de poliuretano com um organosilano com o objetivo de aumentar a hidrofobicidade para utilização como sorventes de óleos em ambientes aquáticos.

4 EXPERIMENTAL

Este trabalho foi realizado em quatro etapas distintas dependendo do tipo de polímero e/u agentes de expansão, e é apresentado na forma de quatro capítulos.

1. Capítulo I: É avaliado a influência da incorporação de micro a nano fibras longas e curtas de celulose em uma matriz de poli(ácido láctico) (PLA) e o material foi expandido com agentes químicos de expansão, uma metodologia não convencional na produção de espumas de PLA.
2. Capítulo II: É avaliado a influência do uso de nanofibras curtas de celulose, com e sem tratamentos químicos (acetilação), em espumas de poli(etileno-co-acetato de vinila) EVA.
3. Capítulo III: É avaliada a influência de diferentes tamanhos de fibras de celulose em espumas de EVA expandidas com CO₂ supercrítico, onde foi observado a influência das variáveis de processamento.
4. Capítulo IV: Desenvolveu-se espumas de poliuretano, reforçadas com celulose microcristalina, e revestida com um organossilano, para utilização como um sorvente de óleo em ambientes aquáticos.

5. Capítulo I

Espumas de Poli(ácido láctico) PLA - Reforçadas com Micro e Nanofibras de Celulose e Expandidas por Agentes Químicos de Expansão

5.1 Introdução

Espumas poliméricas comerciais são materiais de difícil reciclagem, devido a grande maioria ser produzida de materiais reticulados, como o poliuretano (PU) ou em alguns casos o poli(etileno-co-acetado de vinila), deste modo restringindo o seu reprocessamento, bem como aliado ao fato de serem materiais de difícil biodegradação a curto prazo. Espumas poliméricas são materiais de transporte elevado com alto custo associado, basicamente pelo grande volume que o material ocupa e de difícil reciclagem devido à sua baixa densidade, o que causa desinteresse nas empresas recicladoras deste material. A contaminação das espumas com gorduras ou óleos dificulta a lavagem da espuma e pela baixa densidade do material, e métodos convencionais de reciclagem de termoplásticos não podem ser adotados na lavagem e reciclagem das espumas poliméricas [Gautam, 2006].

Os desenvolvimentos de materiais ecológicos sustentáveis, que combinem a capacidade de biodegradação e compostagem e que são oriundos de fontes renováveis têm atraído a atenção de empresas e pesquisadores, como materiais substituintes de polímeros convencionais em determinadas aplicações [Boissard, 2011]. O poli(ácido láctico) PLA (Figura 7) é o biopolímero de maior destaque no cenário mundial de polímeros biodegradáveis e tem ganhado cada vez mais atenção devido as suas propriedades mecânicas comparáveis e semelhantes a de termoplásticos convencionais e relativo baixo custo, quando comparado a outros biopolímeros. O PLA é um poliéster alifático que pode ser obtido de várias fontes renováveis, como milho, batata ou cana de açúcar [Neagu, 2011; Eyholzer, 2012; Lou, 2013].

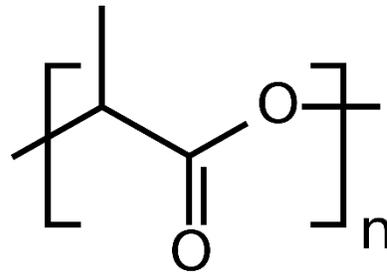


Figura 7: Estrutura química do PLA.

O PLA é um material promissor na substituição, em determinadas aplicações, de espumas convencionais de poliestireno (PS) ou espumas rígidas de PU, materiais que são amplamente utilizados nas indústrias de embalagens e isolamento termo-acústica, porém são materiais que geralmente não são recicláveis e biodegradáveis [Neagu, 2011].

O desenvolvimento de espumas de PLA tem sido amplamente estudado por diversos autores [Yingwei, 2005; Pilla, 2009; Wang, 2012; Nofar, 2013], porém, geralmente este processo está associado ao uso de agentes físicos de expansão, como o dióxido de carbono (CO_2), para promover a expansão do material. Este método requer equipamentos e instalações industriais caras, associado à produção de materiais com espessura limitada (geralmente baixa), e baixa variação de densidades. A moldagem por compressão de espumas poliméricas é um método tradicional amplamente utilizado em empresas que produzem espuma de EVA, e tem a vantagem de utilizar equipamentos simples, de baixo custo e fácil operação [Lou, 2013]. O processo de expansão de espumas poliméricas utilizando agentes químicos de expansão, moldadas por compressão, pode ser basicamente dividido em 2 métodos: (a) com pressão e (b) expansão livre, sem pressão. No método com pressão, uma determinada massa de amostra é colocada no molde, preenchendo completamente a cavidade e a prensa é fechada sob uma pressão de fechamento constante. Durante o aquecimento, dentro do molde, a decomposição do agente expansor libera gases e produz uma contrapressão interior, podendo, em alguns casos, vencer a pressão do pistão e abrir o molde. Após determinado período de tempo, com a amostra dentro do molde, a expansão ocorre com a abertura do molde. Já o processo de expansão livre, sem pressão, utilizando

uma prensa aquecida ou um forno, consiste em colocar uma quantidade de massa menor que o volume do molde, e com a ação do aquecimento ocorre a decomposição do agente expander, promovendo o preenchimento do molde. Por meio dessa técnica, é possível controlar o volume e a densidade do produto final, uma vez que o produto deve adquirir a forma e o volume do molde utilizado. A Figura 8 apresenta os dois métodos de processamento e expansão de espumas poliméricas com pressão e livre de pressão.

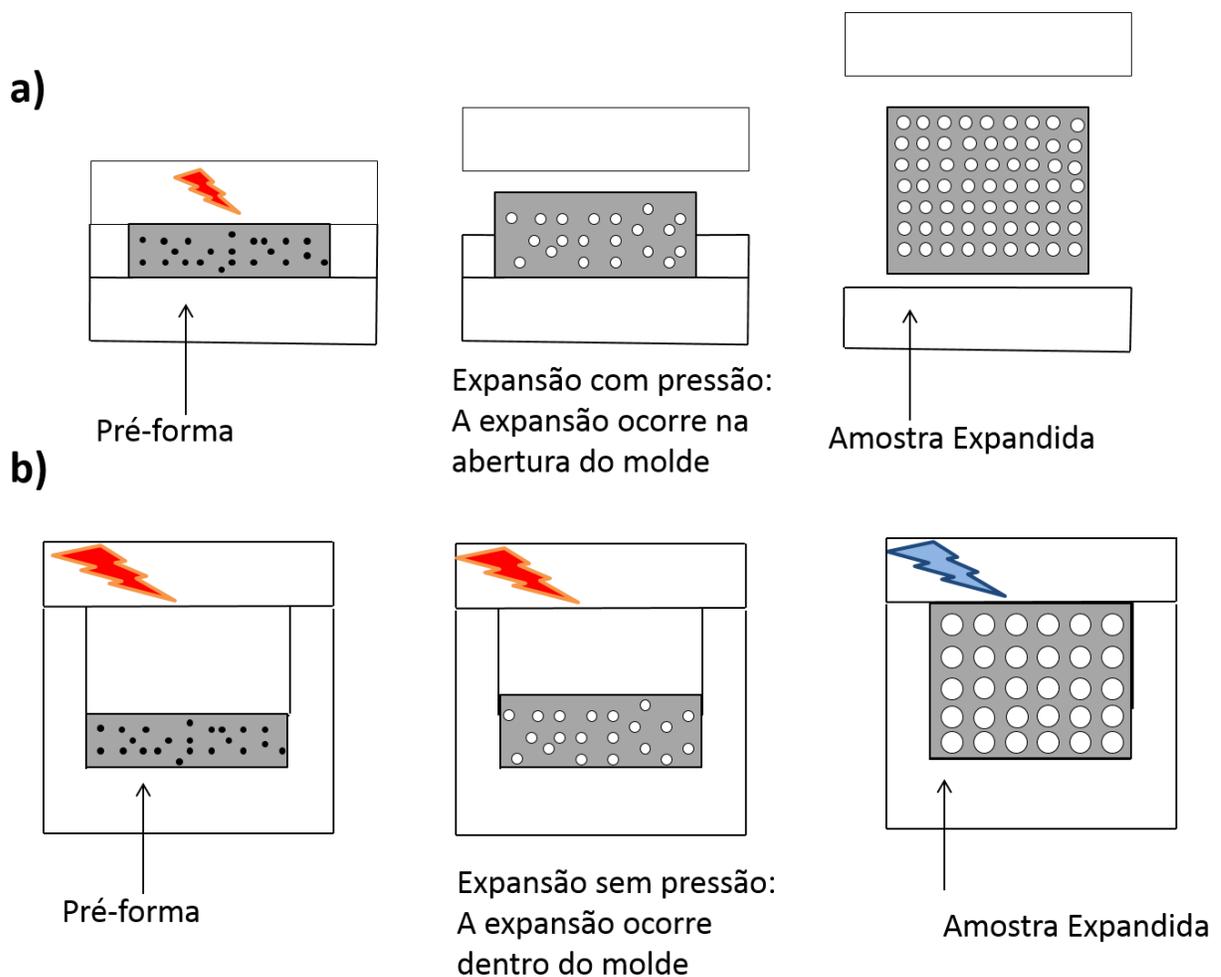


Figura 8: Esquematização do processo de expansão de espumas poliméricas pelo método (a) com pressão e (b) livre de pressão.

Para a preparação de espumas de PLA estáveis, produzidas com agentes químicos de expansão e pelo método de compressão, é necessário aumentar a viscosidade e a resistência do polímero no estado fundido para que este consiga suportar a ação dos gases oriundos do agente químico de expansão [Lou, 2013]. As propriedades reológicas do PLA não são bem adequadas para o processo de formação de espumas uma vez que este polímero tem uma resistência relativamente baixa na temperatura de fusão e, normalmente, não apresenta resistência no estado fundido [Mihai, 2010]. Devido à baixa viscosidade e resistência no estado fundido do PLA, a formação de espuma pelo método de moldagem por compressão (ou expansão livre) pode causar a ruptura das células, promovendo a coalescência da espuma e encolhimento da mesma. O gás pode escapar da matriz polimérica, sem a formação de uma estrutura porosa. Devido a este estado complexo de viscosidade na fusão do PLA, recentemente têm sido conduzidos vários estudos para melhorar as propriedades reológicas de massa fundida do PLA, como por exemplo, o uso de extensores de cadeia [Pilla, 2009; Mihai, 2010; Corre, 2011], misturas e blendas poliméricas [Richards, 2008; Yuan, 2009] ou utilizando cargas como agentes de reforço na matriz polimérica [Cho, 2013].

Alguns estudos indicam que a incorporação de nanopartículas pode ajudar no controle da estrutura morfológica da espuma e aumentar a densidade de células através da indução de nucleação [Gao, 2015]. Além da modificação do estado viscoelástico da matriz polimérica, o uso de cargas e fibras pode conferir diferentes morfologias celulares em espumas poliméricas, e esta variação pode ser dependente do tipo, tamanho e concentração do agente de enchimento usado na formulação de espumas poliméricas e, de acordo com a morfologia obtida, diferentes propriedades (mecânicas, porosidade, absorção termo-acústico, entre outras) podem ser conferidas à espuma polimérica [Doroudiani, 2004].

O interesse na utilização de fibras vegetais como elementos de reforço em compósitos poliméricos biodegradáveis tem aumentado significativamente nos últimos anos. Se comparado com fibras inorgânicas comumente utilizadas no processamento de espumas poliméricas, fibras lignocelulósicas têm propriedades de grande interesse, como por exemplo, elas são oriundas de fontes renováveis, biodegradáveis, atóxicas, e

possuem uma densidade e abrasividade inferior às fibras inorgânicas [Kuboki, 2009; Zimmermann, 2009]. Já a celulose é polímero natural mais abundante na Terra, e está presente na maioria das plantas. Seu uso em escalas nanométrias tem ganhado destaque no campo de nanocompósitos, principalmente devido a suas propriedades mecânicas, facilidade de obtenção e baixo custo quando comparado a outras nanocargas, e possibilidade de modificação química, tornando-a compatíveis com a maioria dos polímeros [Cho, 2013].

5.2 Materiais e Métodos

5.2.1 Materiais

O poli(ácido láctico), *grade* PLA CP 5001, foi fornecido pela empresa Iraplast Indústria e Comércio LTDA (Polímero produzido pela Cereplast Inc), segundo o fabricante o material possui baixos teores de amido, índice de fluidez de $3 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ (190°C e 2,16 kg) e massa específica de $1,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. O agente expansor químico exotérmico a base de azodicarbonamida ativada com óxido de zinco, foi fornecido pela Inbra Indústria Química Ltda. A temperatura de decomposição do agente expansor ativado é de 190°C . As fibras longas de celulose (FLC), foram fornecidas pela Celulose Riograndense S.A (Brasil/RS). A celulose branqueada é oriunda de madeira de eucalipto e comercializada na forma de placas prensadas de 1 mm de espessura; Celulose microcristalina (MCC) (cod. S3504), *grade* Sigmacell 20 μm foi fornecida pela Sigma Aldrich S.A.

5.2.2 Métodos

5.2.2.1 Obtenção de nanofibras de celulose

A moagem de ambas as celuloses (FLC e MCC) foi realizada utilizando um moinho de rebolos, Masscolloider Masuko Sangyo, modelo MKCA6 – 2J. A moagem da FLC foi realizada em uma suspensão com água e 3% de celulose, para a obtenção de

obtenção de uma suspensão com nanofibras longas de celulose (NLC). O equipamento foi acoplado a uma bomba de recirculação e o tempo de moagem foi de 4 horas. A velocidade de operação do moinho foi de 1500 rpm. A moagem da MCC foi realizada com uma concentração de 4,5% de celulose em água, utilizando aproximadamente 5 litros de suspensão. O produto desta moagem foram nanofibras curtas de celulose (NCC). A suspensão foi passada pelo moinho 200 vezes (ciclos). A velocidade de operação do moinho foi de 2500 rpm.

A secagem da suspensão com NLC foi realizada utilizando o CO₂ em condições supercríticas, em um extrator supercrítico, marca Supercritical Fluids Technologies, modelo STF 150, com um vaso de pressão com volume útil de 1 litro. Para o processo de secagem, foi primeiramente realizada a troca de solvente da suspensão água/celulose para álcool/celulose. Para esta condição, a celulose foi filtrada à vácuo e lavada com acetona e álcool, pesada para cálculo do teor de sólidos do filtrado e adicionado o álcool PA 99% até a obtenção de uma suspensão com 5% de celulose. Após a troca de solventes, a solução álcool/celulose foi agitada em um agitador mecânico com hélice cisalhante por 1 hora e posteriormente sonificada por 15 minutos e após agitada novamente por 30 min no agitador mecânico. A suspensão álcool/celulose foi inserida diretamente no vaso de pressão e posteriormente injetado CO₂, no qual foi aplicado uma pressão de 2.000 psi (138 bar) e temperatura de 45°C por um período de 1 hora (extração estática). Após a válvula de extração dinâmica e a alimentação de CO₂ foram abertas para promover um arraste contínuo de entrada e saída de CO₂ no vaso de pressão. O tempo total de extração dinâmica foi de 6 horas. Após, a despressurização do cilindro ocorreu por aproximadamente 20 horas.

A secagem da suspensão de NCC foi realizada por liofilização, em um equipamento Lio Top, modelo L101. A suspensão foi primeira congelada a -80°C por 24 horas e liofilizada a -40°C por 72 horas, com uma pressão inicial de 500 µHg e pressão final de 50 µHg. Após a secagem, a celulose foi novamente moída em um moinho fechado, da marca Cadence, modelo MDR301 e classificada em um separador gravimétrico com uma peneira de malha 400 mesh para remoção de algum aglomerado resultante do processo de secagem.

Diferentes metodologias foram aplicadas na secagem das fibras de celulose com

base em estudos preliminares [Zimmermann, 2016], visto que o processo de extração supercrítica com CO₂ é um dos processos mais eficientes para secagem mantendo a escala nanométrica das fibras, porém na secagem de fibras curtas por extração supercrítica, as mesmas podem ser arrastadas junto com o fluxo de CO₂ durante a extração dinâmica, inviabilizando a aplicação deste método para fibras curtas. A Figura 9 apresenta a imagem fotográfica dos diferentes equipamentos utilizados para obtenção das nanoestruturas de celulose.

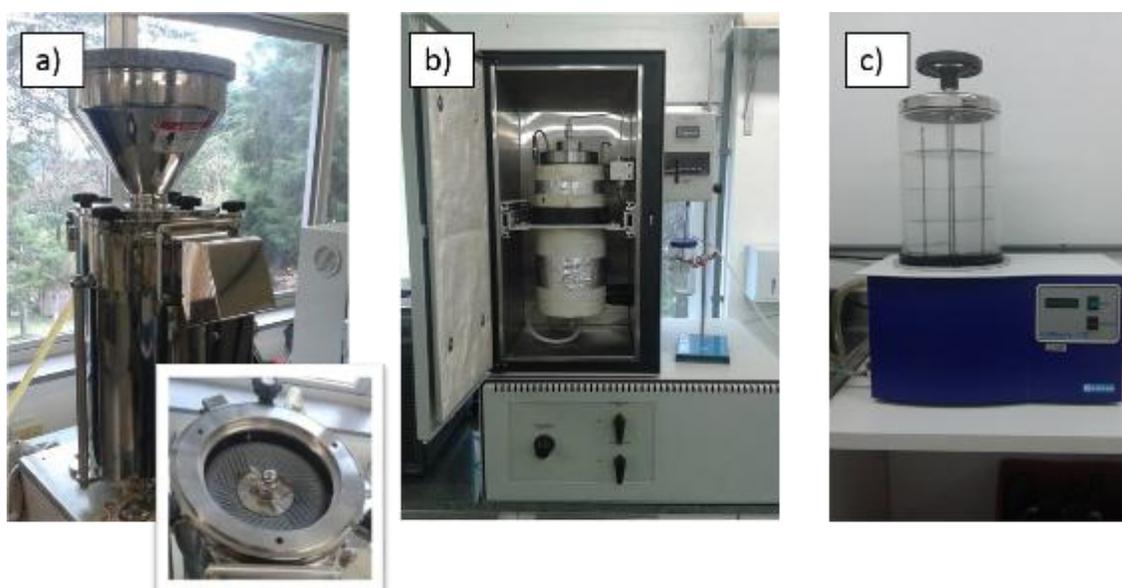


Figura 9: Equipamentos utilizados para obtenção de nanofibras de celulose: (a) moinho Masuko, (b) extrator supercrítico e (c) liofilizador.

5.2.2.2 Desenvolvimento das espumas de PLA

Antes do processamento, a celulose e o PLA foram secos em estufa aquecida a 60°C por 10 horas. As microfibras (FLC e MCC) e as nanofibras (NLC e NCC) foram adicionadas ao PLA nas concentrações de 4 e 8 pcr (partes por cem de resina). A concentração de agente expensor azodicarbonamida (já ativado com ZnO) utilizada na formulação foi fixada em todas as amostras em 4 pcr.

A incorporação e mistura da celulose e dos aditivos para expansão do PLA foi realizada em uma câmara de mistura (misturador fechado), com temperatura de 160°C, por um período de 400 s e com velocidade de rotação de 100 rpm. A celulose foi

adicionada ao PLA já plastificado (fundido) após 100 s e o expensor azodicarbonamida foi adicionado após 300 s de mistura.

Imediatamente após a retirada do misturador fechado, as amostras de PLA foram conformados em uma pré-forma, utilizando uma prensa térmica aquecida a 170°C. O tempo de moldagem foi de 2 min, com força de fechamento de 5 ton. O volume do molde utilizada para conformação da pré-forma foi de 140 × 140 × 3 mm, e massa da pré-forma foi de 74 ± 2 g.

A expansão das espumas de PLA foi realizada em uma estufa térmica com circulação de ar, aquecida a 200°C, por um período de 18 min. O método de expansão adotado foi o livre de pressão, com limitador de volume. A espessura limite da espuma foi mantida em 10 mm. Após, a espuma foi resfriada à temperatura de 21°C. O tempo de resfriamento (estabilização da temperatura) foi de aproximadamente 30 min. A Figura 10 apresenta a imagem fotográfica da pré-forma e da espuma de PLA após a expansão.



Figura 10: Amostras de PLA (a) pré-forma e (b) espuma.

5.2.2.3 Caracterizações

A análise de difração de raios-x (DRX) foi realizada utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo XRD-600, a 40 kV e 30 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, e passo angular de $0,05^\circ / 2 \text{ s}$. As amostras foram analisadas no intervalo angular de 3° a 40° (ângulo de Bragg = 2θ). O índice de cristalinidade (IC) foi calculado utilizando o método empírico proposto por Segal et al., (1959) com base na Equação 1:

$$IC = \frac{I_{(200)} - I_{(am)}}{I_{(200)}} \times 100 \quad (1)$$

Onde, $I_{(200)}$ é a intensidade do pico de difração no plano cristalino e $I_{(am)}$ a refere-se o halo amorfo quando 2θ é de aproximadamente 16° . O método Segal foi escolhido porque é comumente utilizada em estudos de celulose [De Menezes, 2009; Rosa, 2012; Haafiz, 2014].

O grau de polimerização (GP) das fibras de celulose, antes e após a desintegração mecânica e secagem foi realizado pelo método da viscosidade, utilizando um viscosímetro Ubbelohde. Para a realização do ensaio, 50 mg de celulose foram adicionadas a 50 mL de uma solução de etilenodiamina cúprica e água (50:50). A mistura foi agitada vigorosamente por 30 min a 23°C , em um recipiente fechado com mínimo de espaço vazio (ar) para evitar processos de oxidação. Após a celulose estar dissolvida no solvente, a análise do grau de polimerização foi mensurada pela Equação 2 [Karande, 2011]:

$$GP = \frac{200\eta_{spec}}{c(1+0.29\eta_{spec})} \quad (2)$$

Onde: GP é o grau de polimerização; $\eta_{spec} = (t/t_0) - 1$; e η_{spec} é a viscosidade específica; t/t_0 é a viscosidade relativa; c é a concentração de celulose no solvente em g/L; t_0 é o tempo requerido para o solvente ir da marcação superior a marcação inferior no viscosímetro e t é o tempo requerido para a amostra (solução) ir da marcação superior à marcação inferior no viscosímetro.

O índice de fluidez (MFI – *melt flow index*) do PLA e dos compósitos de PLA com celulose, e sem a adição do azodicarbonamida, foram realizados em um plastômero Dynisco Kayeness Test Systems, modelo D4001 Hv. O ensaio foi realizado na temperatura de 190°C e 2,16 kgf. O método utilizado foi baseado na norma ASTM D1238-13.

A densidade aparente das espumas foi calculada pela relação entre a massa da

amostra (g) e seu volume (cm³). Foram realizadas cinco amostragens das medidas em diferentes partes da placa expandida para cada amostra, conforme a norma ASTM D1622-08.

A resistência à compressão das espumas de PLA foi realizada em um equipamento universal de ensaios EMIC, modelo DL 2000, com velocidade de compressão de 50 mm.min⁻¹, para medir a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 80% da sua espessura inicial. As dimensões dos corpos de prova utilizados no ensaio foram de 50 x 50 x 10 mm.

A morfologia das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Shimadzu, modelo Superscan SS-550 e um microscópio da marca Tescan, modelo Mira3 (MEV-FEG). Todas as amostras foram previamente revestidas com ouro (Au). A observação da área da espuma foi realizada no sentido vertical (direcional ao sentido de expansão das amostras). O software utilizado para medição do tamanho e contagem das células foi o *ImageJ*.

As propriedades morfológicas das espumas foram avaliadas em 3 partes diferentes da espuma em cada formulação (3 micrografias). A morfologia foi avaliada quanto a/a:

- número de células por micrografia;
- tamanho médio das células por amostra;
- o teor de vazios (V_f), calculado pela Equação 3 e o número de células por unidade de volume ou densidade de células (N_f) foi determinado pela Equação 4 [Petchwattana. 2011; Matuana, 2009]

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \quad (3)$$

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{1-V_f}\right) \quad (4)$$

Sendo: V_f é o teor de vazios; ρ_f é a densidade do compósito expandido (g.cm⁻³); ρ_p é a densidade do polímero ou compósito (g.cm⁻³); N_f é a densidade de células (número de células por cm³); n é o número de células na micrografia; A é a área da micrografia (cm²); e M é a magnificação da micrografia.

A absorção de água e de óleo foi realizada utilizando corpos de prova com volume de 25 x 25 x 10 mm. Primeiramente as amostras foram secas a 60°C até a amostra apresentar peso constante. Após, as amostras foram imersas em água destilada e óleo de soja, na temperatura de 21°C. A absorção da água foi medida ao retirar a amostra da água, secando a superfície com papel toalha. O tempo de exposição das amostras na água e no óleo foi de 24, 48 e 72 horas. A absorção de água / óleo no instante t foi calculada utilizando a Equação 5 [Boissard, 2011]:

$$\% \text{ absorção de água / óleo} = (M_t - M_0) / M_0 \times 100 \quad (5)$$

Sendo: M_t a massa da amostra no tempo t , e M_0 é a massa da amostra antes da inserção na água / óleo. Todas as amostras foram caracterizadas em triplicata.

As propriedades térmicas do material foram avaliadas por calorimetria diferencial exploratório (DSC), utilizando um equipamento Shimadzu, modelo DSC-60. As amostras foram avaliadas na temperatura de 20 a 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Desta análise foi determinada a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização à frio (T_{cc}), temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (X_c). A cristalinidade foi determinada pela Equação 6:

$$X_c (\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{(W \times \Delta H_o)} \times 100 \quad (6)$$

Sendo: W o fator de correção do porcentual de carga no PLA, ΔH_m é a entalpia de fusão (J/g), ΔH_c a entalpia de cristalização a frio (J/g) e ΔH_o a entalpia teórica de fusão de PLA 100% cristalino, que corresponde a 93,6 J/g [Lim, 2008].

A análise dinâmico-mecânica (DMA) das espumas de PLA foi realizada em um equipamento da TA instruments, modelo Q800. O módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator de perda ($\tan \delta$) foram obtidos por meio do modo de compressão, utilizando corpos de prova de dimensões 10 x 10 x 10 mm. Os testes foram realizados em condições não isotérmica, na faixa de temperatura de 30 a 140°C e taxa de aquecimento de 5°C/min, com deformação de 0,1% e frequência de 1 Hz.

5.3 Resultados e Discussões

5.3.1 Caracterização das fibras de celulose

A Figura 11 apresenta as micrografias obtidas por MEV, em diferentes ampliações, das fibras de celulose (fibras longas e curtas), antes e após a desfibrilação mecânica e processos de secagem. Em ambas as fibras, após a moagem e secagem, é possível observar redução no tamanho das fibras em relação à fibra micrométrica original, e observa-se a presença de fibras em escala micro e nanométricas. A presença de fibras em escala micrométrica pode ser resultante de uma desfibrilação mecânica parcial ou da aglomeração resultante do processo de secagem. Durante a secagem de nanofibras de celulose, pode ocorrer a aglomeração das fibras pela atração por pontes de hidrogênio decorrentes da presença da alta concentração de hidroxilas na composição química da celulose [Peng, 2012; Zimmermann, 2016].

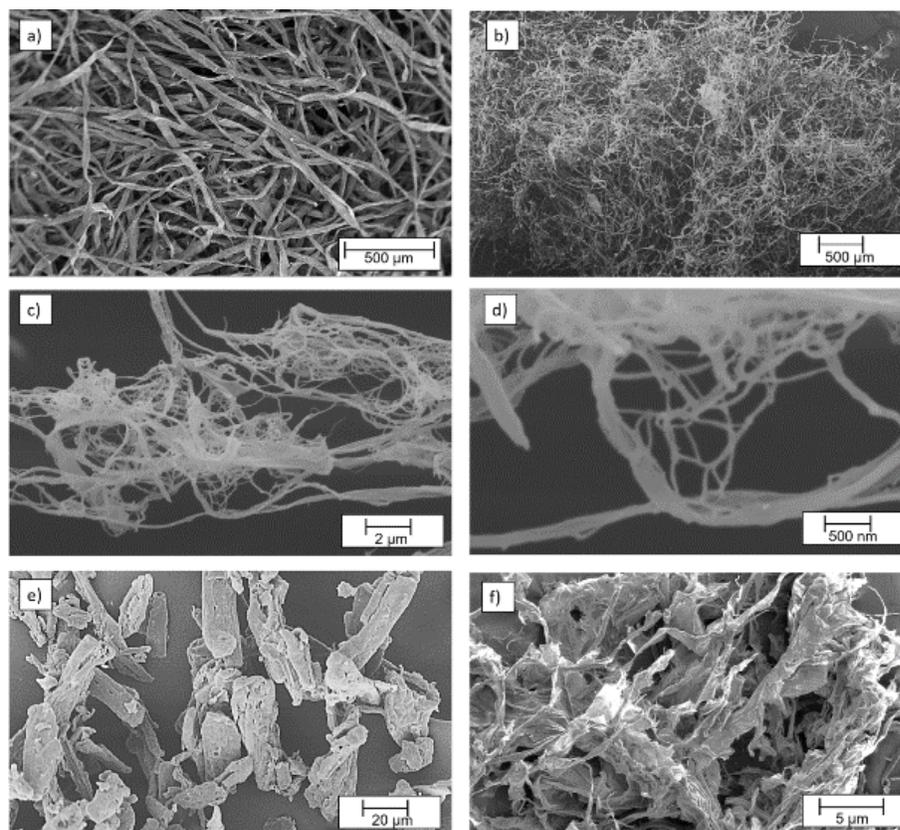


Figura 11: Micrografias obtidas por MEV da (a) FLC; (b; c e d) NLC; (e) MCC e (f) NCC.

Os resultados da análise de DRX nas fibras de celulose são apresentados na Figura 12. As amostras apresentaram três picos característicos em $2\theta \approx 15.2^\circ$, 22.9° e 35° . O pico a $2\theta \approx 15.2^\circ$ reflete as contribuições dos picos sobrepostos 1-10 e 110 ($14,8^\circ$ e $16,7^\circ$ respectivamente), o pico a $2\theta \approx 22.9^\circ$ é decorrente do plano cristalino (200) e o pico a $2\theta \approx 35^\circ$ é devido ao plano cristalográfico (004) de tipo I da celulose.

Com relação a fração cristalina, há uma pequena redução dos valores de cristalinidade após o processamento mecânico nas amostras, verificado na Figura 12, sendo mais acentuado na Figura 12a, onde os picos das amostras de FLC foram mais intensos e mais estreitos quando comparados a amostra NLC. Os valores do IC, correspondem a 80,2%, 69,3%, 77,8% e 73,6% para a amostra FLC, NLC, MCC e NCC respectivamente. Após o processo de moagem é observado uma redução do IC de aproximadamente 11% da amostra FLC (micro) para NLC (nano), o que sugere um aumento da fase amorfa nesta amostra. A redução da cristalinidade é decorrente da desfibrilação mecânica promover uma redução substancial do tamanho de partículas, destruindo os segmentos cristalinos da celulose, devido às forças de cisalhamento impostas pelo método de moagem [Karande, 2011]. A cristalinidade da NCC apresentou uma redução menos acentuada na cristalinidade em relação ao MCC. Estes resultados são similares aos estudos de Bandera et al. (2014), no qual avaliou diferentes processos mecânicos na obtenção de *whiskers* de celulose a partir de celulose microcristalina, e também não foram observadas significativas diferenças na variação da cristalinidade.

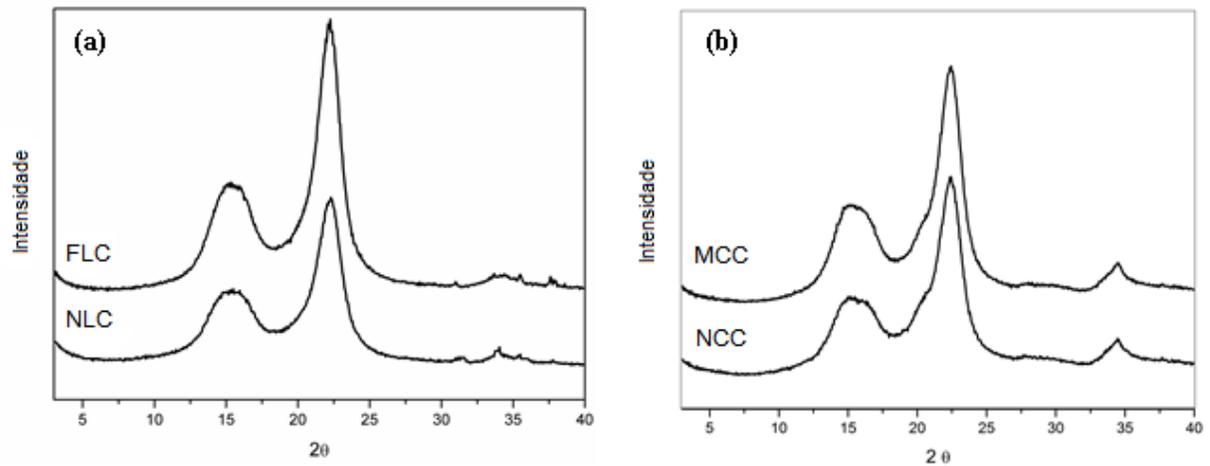


Figura 12: Difratoformas comparativas obtidas por DRX das micros e nanofibras de celulose em: (a) fibras longas e (b) fibras curtas.

A Figura 13 apresenta o grau de polimerização das fibras de celulose antes e após a moagem mecânica e respectivos processos de secagem. O GP é definido como o número de unidades de repetição presentes em um polímero. Com a moagem mecânica, as amostras de celulose são submetidas ao corte e desintegração pelas forças de atrito com eventuais cisões da cadeia do polímero, promovendo assim uma redução significativa no GP. A exemplo do que ocorreu na cristalinidade das amostras, observada por DRX, o GP apresentou uma redução mais significativa para a celulose de fibra longa, no qual é observado uma redução de aproximadamente 36% após a moagem mecânica, enquanto nas fibras curtas a redução do GP foi de aproximadamente 23%.

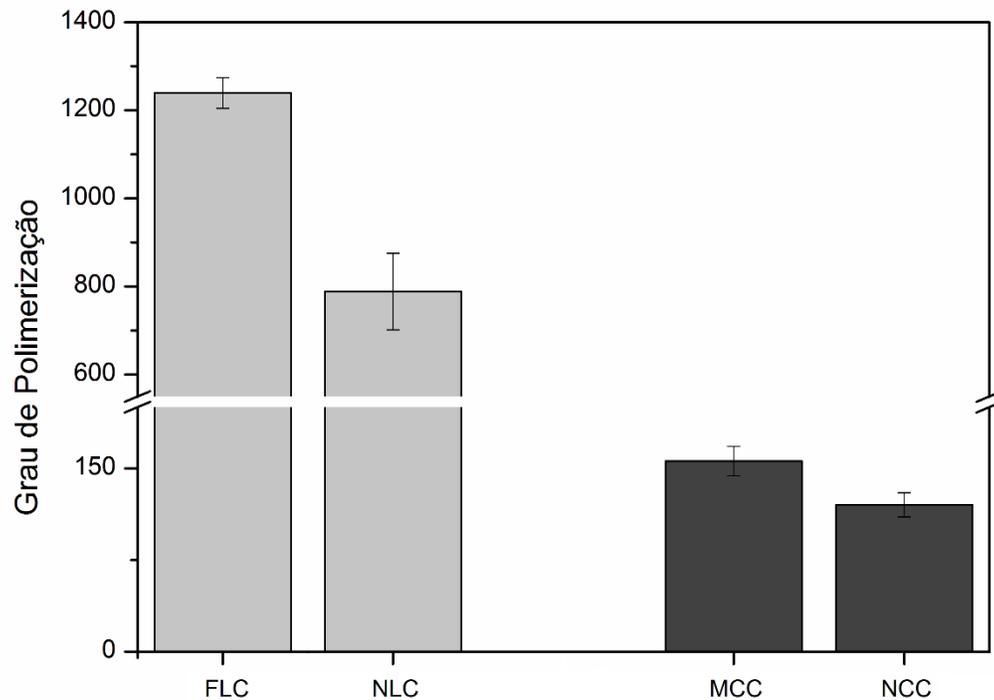


Figura 13: Grau de polimerização das fibras de celuloses antes e após moagem mecânica.

5.3.2 Caracterização das espumas de PLA

A Figura 14 apresenta as curvas do torque obtidas no reômetro (misturador fechado) durante a mistura das cargas e aditivos. O primeiro evento, onde observa-se um pronunciado aumento do torque próximo a 100 s é referente a inserção e plastificação do PLA. O segundo evento, entre 100 e 200 s, é possível observar um aumento no torque do equipamento, porém de menor intensidade que o primeiro evento, e é referente à inserção da celulose na câmara de mistura. Este aumento de torque está associado ao aumento da viscosidade do sistema com a inserção das cargas, sendo mais evidente e de maior intensidade observado nos compósitos produzidos com a NLC 8. Compósitos termoplásticos reforçados com fibras vegetais, em geral, tendem a ter um aumento na viscosidade do polímero no estado fundido. O

aumento mais significativo no torque foi observado nas amostras reforçadas com as fibras longas (PLA / NLC e PLA / NCC), em função da presença destas aumentarem a viscosidade pelo emaranhamento das fibras na matriz polimérica, o que restringe sua mobilidade do polímero no estado fundido, enquanto que nas amostras produzidas com fibras curtas de celulose (PLA / MCC e PLA / NCC), é observado um aumento menos pronunciado no torque. A diminuição do tamanho da fibra também acarretou em um pequeno aumento da viscosidade polímero, comparando as fibras antes e após a moagem, ou seja, na utilização de micro e das nanofibras. Este aumento no torque é decorrente do aumento da área de contato da fibra com a matriz polimérica (região da interface) com a diminuição do tamanho da fibra, e com isso, promover mais sítios de interação entre as fases, restringindo a mobilidade do polímero no estado fundido [Guo, 2008; Hristov, 2008].

No processamento de espumas poliméricas, a viscosidade no estado fundido é um parâmetro importante para a nucleação, crescimento e estabilização das células na estrutura celular de espuma [Cho, 2013]. Pelos valores de MFI, apresentados na Figura 14, pode observar-se que o MFI do PLA apresentou valores mais elevados que o relatado pelo fabricante (3 g/10 min), e pode ser decorrente de processos de degradação resultante do processo de mistura. Pode-se observar também que a inclusão de fibras curtas não alterou significativamente o fluxo do polímero no estado fundido, mesmo com o aumento do teor de fibras. No entanto, na presença de fibras longas, é observada uma diminuição no MFI com o aumento do teor de fibras e redução do tamanho da fibra, sendo este fenômeno mais evidente na amostra PLA / NLC 8.

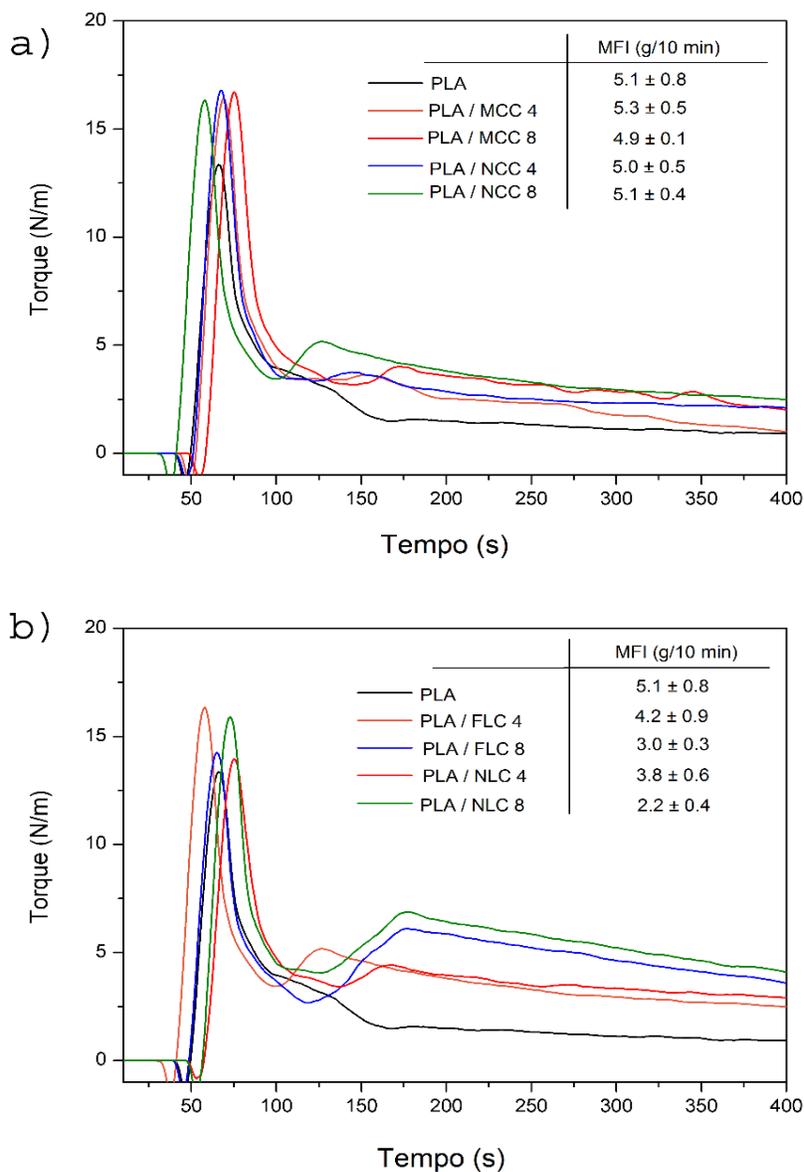


Figura 14: MFI e curvas obtidas no reômetro de torque durante o processamento do PLA e dos compósitos de PLA com celulose.

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam as micrografias obtidas por MEV das espumas de PLA e das espumas de PLA reforçadas com fibras curtas e longas de celulose respectivamente, e a Tabela 3 apresenta as características físicas e morfológicas das espumas.

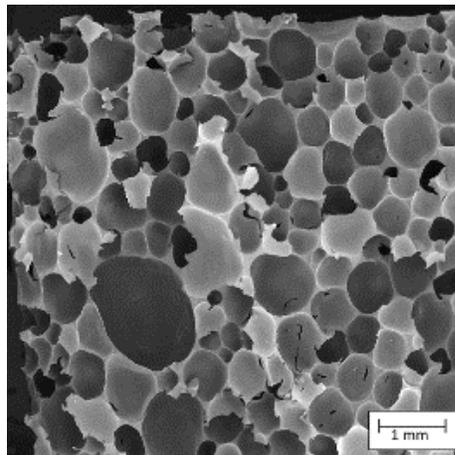


Figura 15: Espuma de PLA.

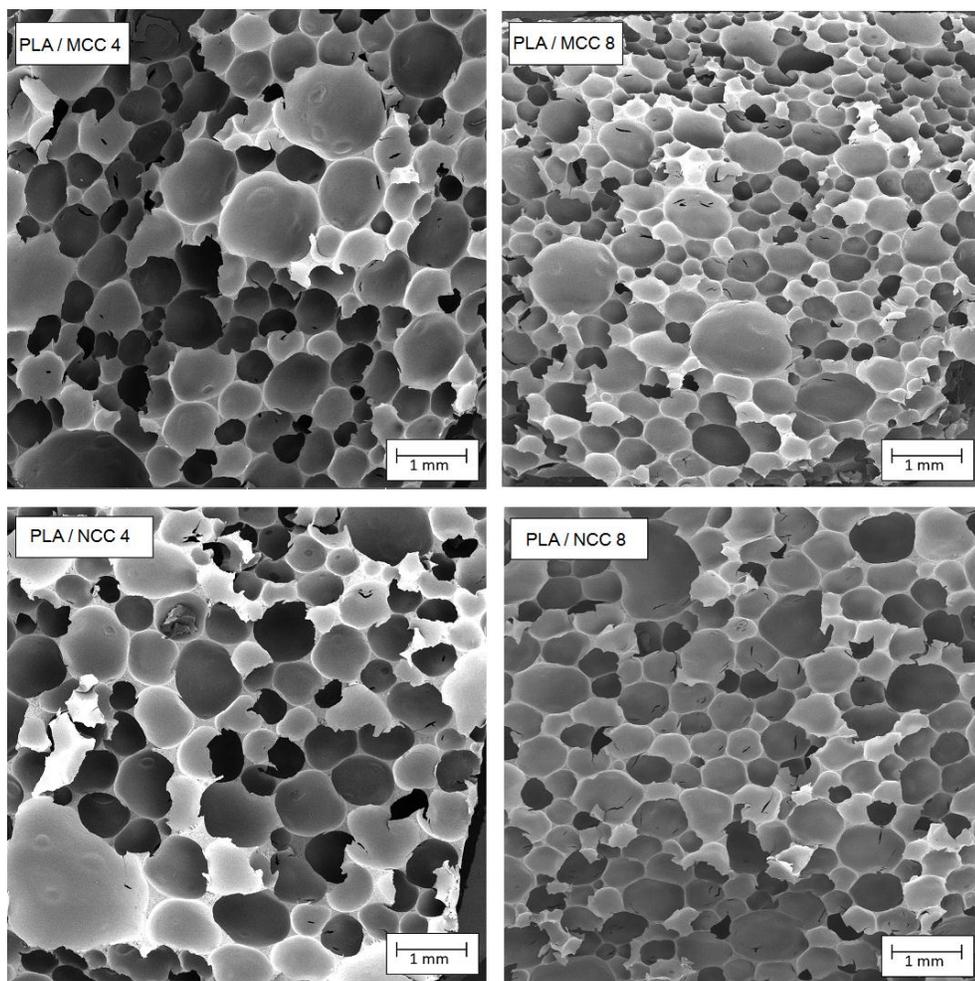


Figura 16: Espumas de PLA reforçada com micro e nano fibras curtas de celulose.

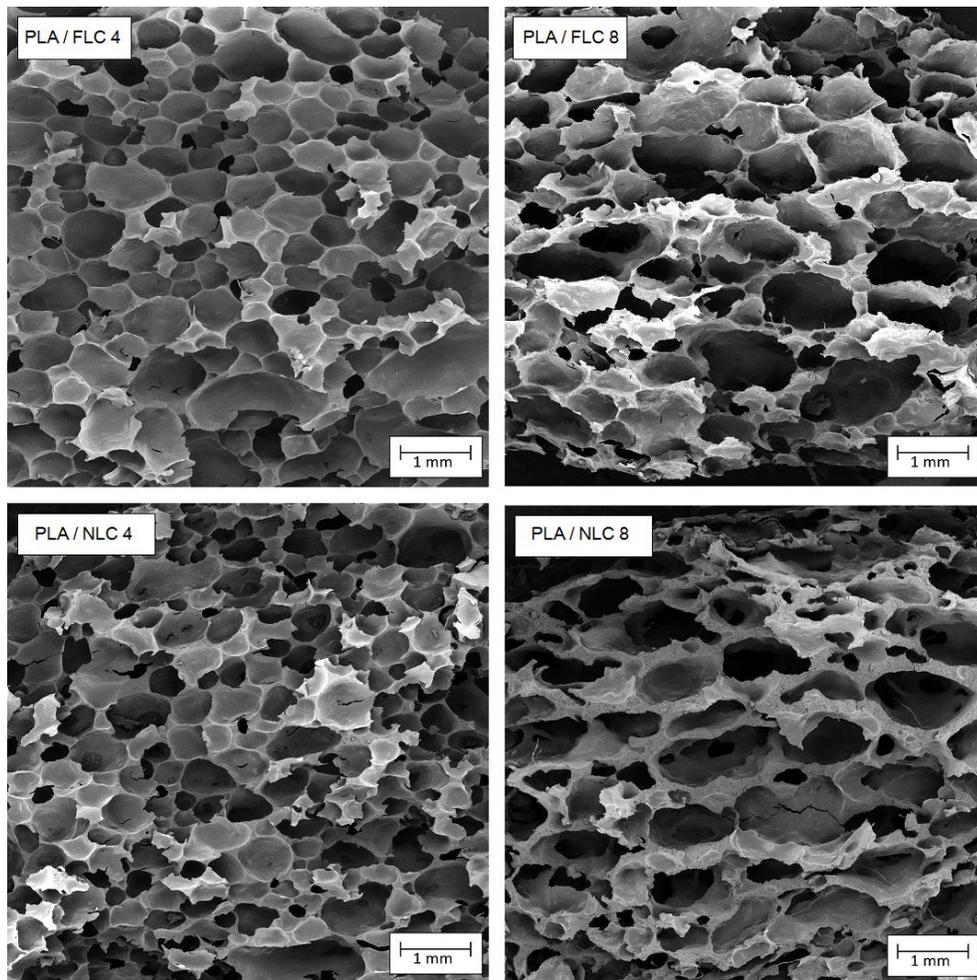


Figura 17: Espumas de PLA reforçadas com micro e nano fibras longas de celulose.

Em geral, as espumas de PLA apresentam estrutura celular composta por células fechadas, com exceção das espumas reforçadas com 8 pcr de fibras longas (FLC e NLC), onde é possível observar a presença de algumas células abertas e deformadas e ovaladas, com direção preferencial oposto ao sentido de expansão (alargadas).

As espumas reforçadas com fibras curta de celulose (MCC e NCC), em geral, apresentaram menor tamanho de célula e maior densidade de células por unidade de área (N_f) com o aumento do teor de fibras, o que indica uma maior eficiência de nucleação de células com a presença das fibras curtas. A formação das células em espumas poliméricas é diretamente influenciada pelas características da carga ou fibra utilizada, assim como sua concentração. A existência de microporos ou vazios na

região da interface polímero-fibra, possibilita a migração do gás gerado pelo agente de expansão para esta região, promovendo o crescimento de uma célula a partir deste ponto. Com o aumento do teor de fibra, aumenta o número de sítios para formação de células com consequente aumento na densidade de células [Rizvi, 2002; Rizvi, 2008].

Já nas espumas reforçadas com fibras longas de celulose (FLC e NLC) este fenômeno não é observado, uma vez que o aumento do teor de fibras promoveu um aumento no tamanho das células e diminuição da densidade de células. A presença de fibras longas de celulose provavelmente pode ter restringido a mobilidade da matriz polimérica durante o crescimento das células, decorrente do entrelaçamento das fibras, o que inibiu o crescimento das células, bem como a coalescência das células durante a expansão.

Tabela 3: Características físicas e morfológicas das espumas de PLA e espumas de PLA reforçadas com celulose.

Amostra	Densidade da espuma (g.cm⁻³)	Tamanho médio de célula (mm)	Número de células por micrografia*	Nf Densidade de células (células/cm³)
PLA	0,16 ± 0,01	0,62	142 ± 15	3,06 × 10 ⁶
PLA / MCC 4	0,17 ± 0,02	0,55	121 ± 27	2,26 × 10 ⁶
PLA / MCC 8	0,15 ± 0,02	0,39	268 ± 58	8,45 × 10 ⁶
PLA / NCC 4	0,18 ± 0,01	0,66	96 ± 35	1,51 × 10 ⁶
PLA / NCC 8	0,14 ± 0,01	0,33	232 ± 78	7,29 × 10 ⁶
PLA / FLC 4	0,19 ± 0,03	0,49	132 ± 19	2,31 × 10 ⁶
PLA / FLC 8	0,21 ± 0,03	0,78	54 ± 15	0,54 × 10 ⁶
PLA / NLC 4	0,18 ± 0,02	0,58	163 ± 30	3,47 × 10 ⁶
PLA / NLC 8	0,25 ± 0,04	0,97	46 ± 10	0,36 × 10 ⁶

* Magnificação padrão de 40 vezes para todas as amostras.

Nas fibras longas, o tamanho da partícula é maior, e a área de contato das fibras longas é menor, quando comparado às fibras curtas. Fibras longas podem favorecer o

crescimento de mais células no contorno da fibra, o que leva a posteriormente a agregação das células (junção de duas ou mais células em crescimento), formando uma célula maior (coalescência).

Com a restrição da mobilidade da matriz polimérica imposta pela presença de um maior teor de fibras longas de celulose (8 phr), durante a decomposição do agente expensor, ao invés do gás gerado criar novos sítios de crescimento para formação de novas células, ele tende a migrar para células em formação, promovendo um aumentando de seu volume, o que facilita o fenômeno da coalescência da espuma, conforme observado na Figura 17.

Decorrente da coalescência ocorre a contração da célula, que é favorecida com a formação de células grandes e a matriz polimérica no estado fundido não consegue sustentar a formação do vazio (célula de ar), conforme o mecanismo ilustrado na Figura 18. Este fenômeno é mais pronunciado em espumas produzidas com polímeros de baixa viscosidade no estado fundido e/ou sem a presença de aditivos reticulantes. O PLA é um polímero facilmente suscetível a cisão de cadeia, em função da presença do oxigênio na cadeia principal do polímero, assim, métodos convencionais de reticulação, como por exemplo, o uso de peróxidos orgânicos, podem resultar na degradação da cadeia principal.

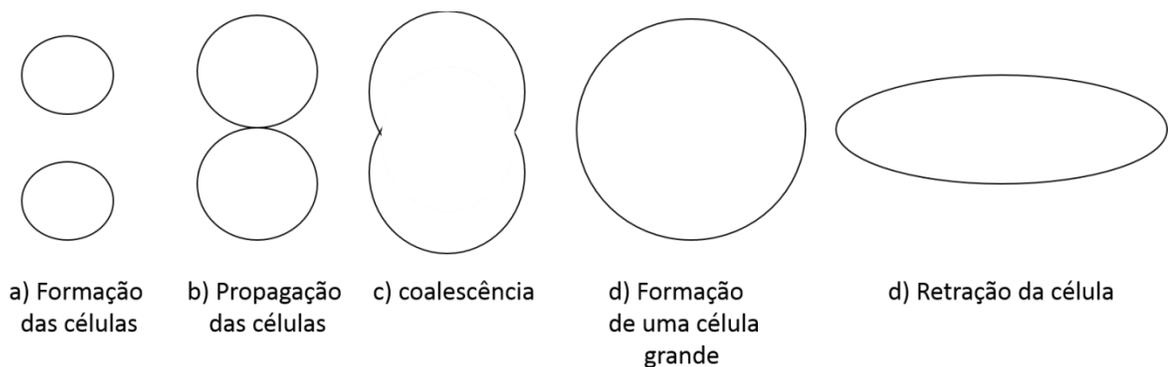


Figura 18: Fenômeno da coalescência e retração em espumas poliméricas.

Pela Tabela 3, observa-se que o tipo de fibras utilizado nas composições das espumas de PLA impactou na densidade das espumas. Como o processo utilizado foi realizado com limitador de volume, a densidade das amostras é condicionada ao volume do molde. Assim, a variação da densidade das espumas é decorrente da morfologia celular e da contração da matriz, resultante da cristalização do polímero durante o resfriamento da amostra, que promove a retração das células, bem como da menor expansão originada pela presença de fibras longas de celulose.

A presença das fibras curtas (MCC e NCC) ocasionou menor densidade quando comparado à espuma de PLA pura, enquanto a adição de fibras longas (FLC e NLC) ocasionou a formação de espumas com densidade superior. Nas espumas reforçadas com FLC e NLC, a formação de células maiores, decorrente da coalescência de células, favoreceu o efeito da contração das células, mais evidente na amostra PLA/NLC 8, onde pela micrografia é possível observar a presença de células ovaladas, com maior dimensão no sentido horizontal, em função da retração da espuma no sentido vertical.

A capacidade e a taxa da nucleação das células são decorrentes das condições de processamento bem como da tensão interfacial no local de nucleação (ou seja, a região da interface celulose-polímero). Dlouhá et al. (2012) afirmam que uma pequena quantidade de nanopartículas bem dispersas podem servir como locais para nucleação preferencial de células no processamento de espumas poliméricas, no entanto, a eficiência de nucleação na superfície da nanopartícula pode ser comprometida pela agregação das nanopartículas ou se existir uma elevada interação entre as fases da matriz polimérica com a carga, tornando, assim, a superfície das nanopartículas energeticamente desfavorável para uma nucleação heterogênea [Dlouhá, 2012].

A Figura 19 apresenta o detalhe do interior das células nas espumas de PLA, onde observa-se que nas células da espuma de PLA puro, o contorno da parede das células apresenta uma textura lisa, enquanto que para as amostras reforçadas com NCC e NLC, é possível observar uma textura mais rugosa, decorrente da presença das fibras e mais destacada na amostra reforçada com a NLC. A perfuração das células pela fibra longa, durante o processamento, contribui para o fenômeno da coalescência da espuma, conforme visto antes. Pela Figura 19, é observado que as fibras longas de

celulose estão dispersas tanto na parede do contorno das células, como no meio da célula, perfurando-a em alguns locais. Este fenômeno afeta a capacidade de expansão da espuma assim como na coalescência das células. Já as fibras curtas de celulose estão preferencialmente depositadas na parede do contorno das células, o que favorece a formação de estruturas celulares preferencialmente compostas de células fechadas e uma distribuição de tamanho de célula mais regular.

Não foi observada nas micrografias obtidas por MEV, a presença significativa de fibras em escala nanométrica, em ambas as amostras contendo NCC e NLC. Provavelmente, durante o processamento pode ter ocorrido aglomerações das fibras NCC e NLC. Isto poderia explicar a semelhança entre a morfologia das células, quando comparado com as espumas produzidas com microfibras com as espumas produzidas com nanofibras.

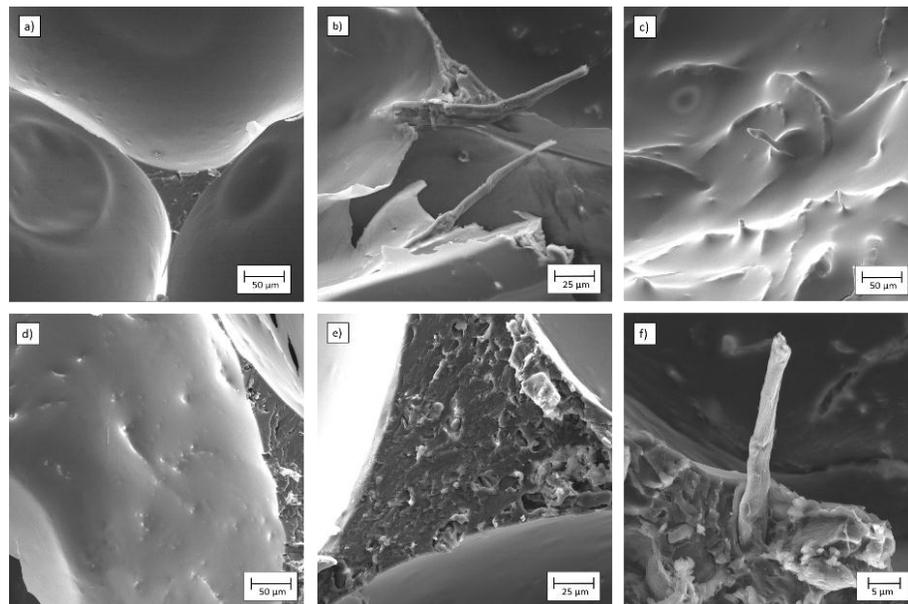


Figura 19: Micrografia obtida por MEV mostrando o detalhe do interior da célula das espumas (a) PLA; PLA/FLC 8; (c) PLA/NLC 8; (d) e (e) PLA/NCC 8 e (f) PLA/NLC 8.

A Tabela 4 apresenta os valores de sorção de água e óleo de soja das espumas de PLA. Em geral, todas as espumas reforçadas com celulose apresentaram aumento na capacidade de sorção de água em comparação ao PLA puro, enquanto a sorção de óleo é mais evidente nas amostras reforçadas com teores de 8 pcr de fibras longas de

celulose. As amostras reforçadas com fibras longas de celulose apresentaram maior capacidade de sorção, visto que a formação de células abertas e de maior diâmetro, como mostrado na Tabela 3, favorece a interconexão e passagem de líquidos. O aumento da capacidade de sorção de água nas amostras reforçadas com celulose é decorrente também da natureza físico-química da celulose, que possui características hidrofílicas.

Observa-se também um comportamento inverso da capacidade de sorção de água e óleo das espumas com fibra curta e longa considerando o aumento do teor desta. Com o aumento de 4 para 8 pcr de fibras curta (MCC e NCC), observa-se que as espumas apresentam um decréscimo na capacidade de sorção da água e óleo. Já no caso das espumas com fibras longas, o comportamento foi oposto, o aumento do teor de 4 para 8phr de fibra (FLC e NLC) promoveu nas espumas um aumento da capacidade de sorção de água e óleo, sendo a maior capacidade de sorção atribuída à espuma com fibras NLC. Este comportamento está associado ao tamanho das células e facilidade de infiltração do líquido pelas interconexões das células.

Tabela 4: Capacidade de sorção de água e óleo de soja das espumas de PLA.

Amostra	Água (%)			Óleo (%)		
	24h	48h	72h	24h	48h	72h
PLA	13,2 ± 2,8	16,6 ± 1,5	24,1 ± 1,0	21,1 ± 1,6	25,1 ± 1,3	30,5 ± 4,5
PLA / MCC 4	23,8 ± 5,0	30,7 ± 7,8	35,1 ± 1,9	23,4 ± 5,9	46,4 ± 0,9	44,2 ± 7,7
PLA / MCC 8	17,9 ± 2,8	24,6 ± 0,6	27,2 ± 1,3	21,6 ± 2,7	28,8 ± 3,0	31,4 ± 2,1
PLA / NCC 4	20,9 ± 0,2	25,9 ± 0,3	33,8 ± 4,0	21,2 ± 2,0	35,1 ± 3,1	42,3 ± 6,8
PLA / NCC 8	20,1 ± 1,8	23,1 ± 3,7	30,0 ± 6,5	23,1 ± 0,4	30,6 ± 2,5	35,4 ± 3,9
PLA / FLC 4	15,6 ± 3,9	18,7 ± 1,4	29,3 ± 3,5	25,5 ± 5,0	28,6 ± 5,8	35,2 ± 2,0
PLA / FLC 8	21,8 ± 4,8	28,5 ± 3,0	37,9 ± 7,1	22,8 ± 3,7	39,5 ± 5,5	49,2 ± 8,6
PLA / NLC 4	19,3 ± 2,5	27,1 ± 5,6	33,4 ± 1,1	24,3 ± 1,3	27,9 ± 2,5	35,2 ± 3,7
PLA / NLC 8	20,1 ± 1,1	32,6 ± 7,1	45,0 ± 6,4	30,4 ± 2,3	45,0 ± 6,4	57,3 ± 15,3

A Figura 20 apresenta as curvas de tensão x deformação no ensaio de resistência à compressão da espuma de PLA puro e das espumas reforçadas com diferentes tipos de celulose. O comportamento mecânico por compressão em espumas poliméricas é fortemente dependente da natureza da espuma (rígida ou flexível), da abertura das células, a densidade da espuma (teor de vazios), o tamanho e densidade das células e a espessura da fração sólida no contorno das bordas das células [Klemmper, 1992].

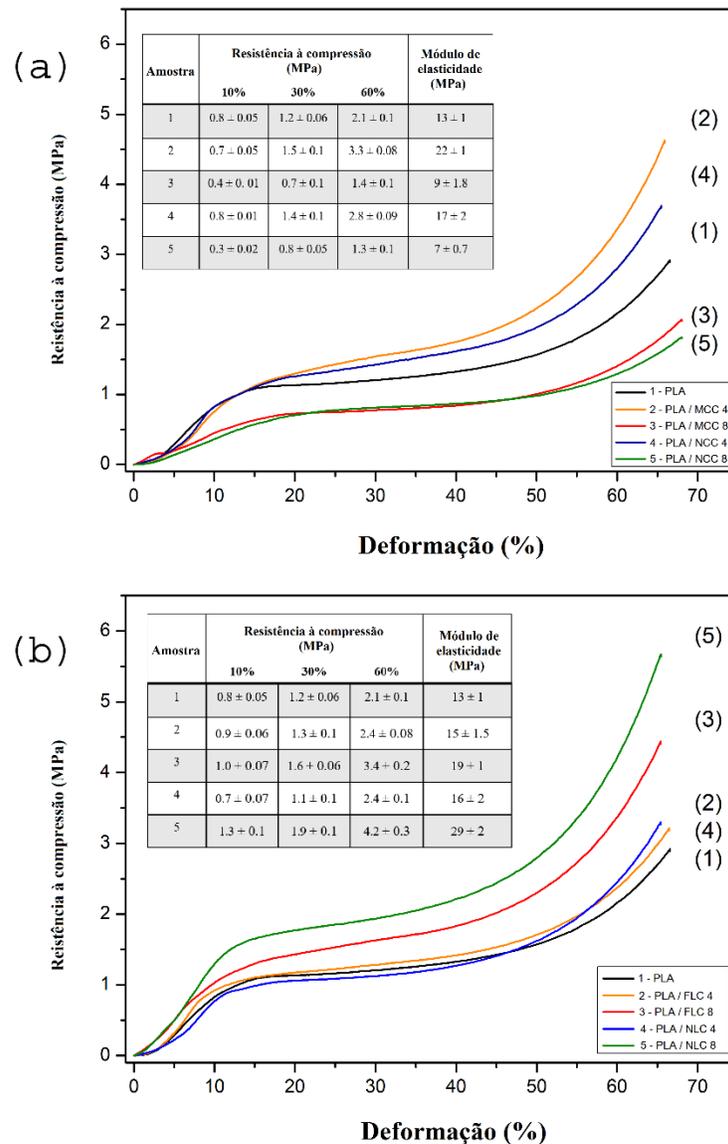


Figura 20: Curvas de tensão x deformação das espumas de PLA.

As curvas de resistência à compressão, ilustradas na Figura 21, na maioria das espumas apresenta três regiões bem definidas: (I) região da elasticidade linear; (II) platô e (III) densificação [Eaves, 2004].

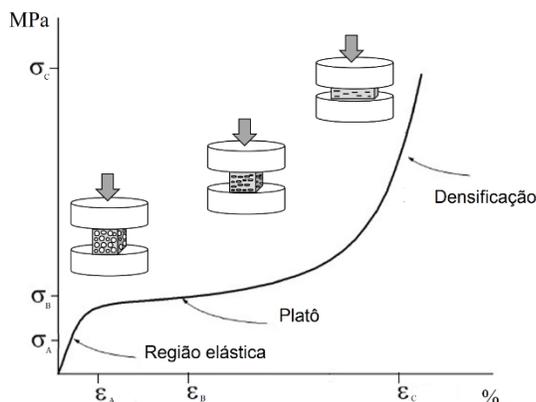


Figura 21: Curva típica de tensão versus deformação de espumas poliméricas [adaptado de Mourão, 2002; Oliveira, 2007].

No ensaio de resistência à compressão, a existência destas três etapas distintas sugere que: [I] inicialmente, há uma região de deformação elástica, na qual as arestas das células do compósito expandido sofrem flexão elástica, da qual se recuperam totalmente quando da retirada da carga, não ocorrendo a ruptura ou deformação da célula; [II] se a carga mecânica aumenta, as arestas e contornos sólidos das células começam a sofrer colapso plástico, as células começam a deformar e desaparecer enquanto os elementos individualizados e a espuma se adensam rapidamente. Essa fase é caracterizada por um longo platô na curva tensão \times deformação, no qual a espuma se deforma significativamente sem praticamente nenhum aumento de tensão; [III] na terceira fase, comumente denominada de região de adensamento, a tensão aumenta rapidamente sem que haja grande incremento de deformação, uma vez que, como grande parte das células já colapsaram e deformaram, o próprio material do polímero base começa a ser comprimido, o que provoca o aumento rápido da resistência da espuma [Mourão, 2002].

Nas amostras reforçadas com fibras curtas de celulose (MCC e NCC), observa-se que em relação à espuma de PLA puro, as amostras reforçadas com 4 pcr

apresentaram resultados superiores na resistência à compressão a partir da deformação elástica, enquanto as amostras reforçadas com 8 pcr apresentaram resultados inferiores ao PLA puro. As amostras reforçadas com fibras longas de celulose apresentaram em geral maior resistência à compressão devido ao grau de expansão ser menor nestas amostras, observado pela maior densidade e morfologia da parede no contorno das células ser mais espessa, conforme visto na Figura 15.

É possível observar por estes comportamentos de resistência à compressão, uma tendência na redução da resistência à compressão com a diminuição da densidade da espuma e no tamanho das células de espuma (aumento da densidade de células), que é um comportamento oposto em comparação com a maioria das referências sobre espumas poliméricas. Este comportamento é provavelmente atribuído a diminuição da espessura da fração sólida no contorno das bordas das células. Com o aumento da densidade de células, a espessura das bordas das células diminui, influenciando na diminuição das propriedades mecânicas destas espumas.

O termograma padrão do PLA, obtido por DSC, é apresentado na Figura 22. As propriedades térmicas observadas por DSC do PLA puro e dos compósitos de PLA com celulose, sem agente expensor, são apresentados na Tabela 5. O comportamento térmico dos termogramas de todas as amostras foi similar, onde, é possível observar a presença da região da transição vítrea (T_g) próximo a 57°C , evento de cristalização à frio (T_{cc}) entre 104 a 140°C e fusão (T_m) próximo a 157°C bem definidos em todas as mostras.

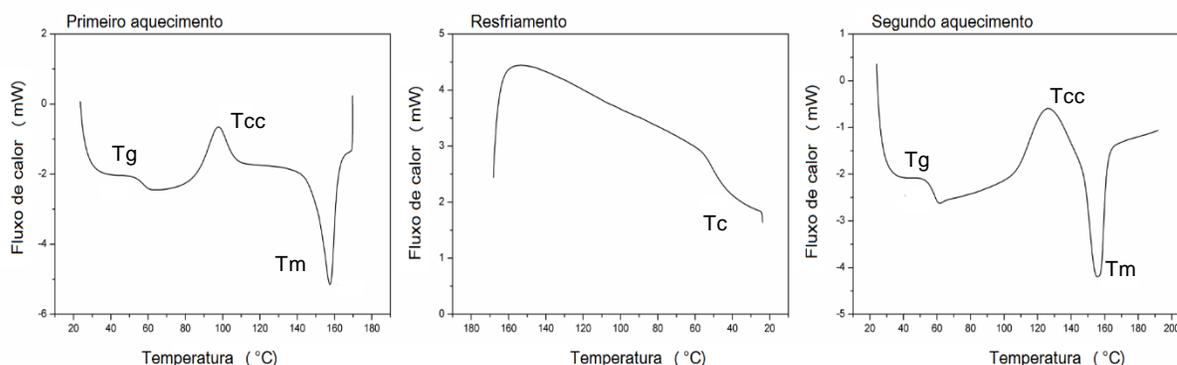


Figura 22: Termogramas de DSC do PLA, apresentando o comportamento típico das amostras para o primeiro e segundo aquecimento e no resfriamento.

Pela Tabela 5, a T_g e a T_m dos compósitos de PLA com celulose não alteraram significativamente quando comparado ao PLA puro. É observado somente um leve acréscimo na T_m dos compósitos reforçados com 8 pcr de NLC, que pode ser decorrente da diminuição da mobilidade molecular das cadeias do PLA imposta pela presença das fibras.

A temperatura de cristalização à frio é comumente encontrada em poliésteres termoplásticos, como o PLA, e é decorrente da baixa taxa de cristalização do PLA durante o resfriamento, que promove baixo grau de cristalinidade se a amostra for resfriada rapidamente impedindo a cristalização do polímero. Assim, durante o aquecimento as moléculas tendem a se reorganizar e completar a cristalização [Cho, 2013]. É possível observar que após a inserção das fibras de celulose, o evento de cristalização a frio começa em temperaturas inferiores, quando comparado ao PLA puro, devido a presença da celulose atuar como sítios nucleantes, que favorecem a cristalização do polímero. O mesmo efeito foi observado por Cho et al. (2013), que atribui a presença da celulose como sítios que facilitam a cristalização da amostra, afetando precocemente o evento de cristalização a frio para temperaturas inferiores. A interação entre a matriz polimérica e a fibra vegetal tem um efeito de restrição da mobilidade das cadeias moleculares do polímero, o que facilita o efeito da cristalização [Gao, 2015].

A cristalinidade de um sistema polimérico dependerá basicamente das condições de processamento e os ciclos de aquecimento-resfriamento que o material é exposto durante a moldagem durante o processamento bem como a influência da temperatura, taxas de resfriamento, a densidade de nucleação (cristalização), e tempo de recozimento [Mathew, 2006].

Pela Tabela 5, é possível observar que a cristalinidade do polímero é afetada pela presença da celulose, mais evidente nas amostras reforçadas com fibras curtas (MC e NC), onde é possível observar um aumento da cristalinidade nos teores de 4 pcr de celulose, quando comparado ao PLA puro. As entalpias de cristalização à frio e a entalpia de fusão também são afetadas pela presença da celulose, onde é possível observar um acréscimo em ambas as entalpias quando comparadas ao PLA puro.

Em geral, partículas menores promovem um aumento na cristalinidade dos

compósitos de PLA quando comparados com os compósitos produzidos com fibras de celulose longas. Este fenômeno também foi observado por Mathew et al. (2006) e é atribuído à facilidade de os cristais de crescer em torno de partículas mais pequenas do que no contorno de fibras longas.

Tabela 5: Propriedades térmicas observadas por DSC, na segunda corrida, para o PLA e os compósitos de PLA com celulose.

Amostra	Cristalização a frio (Tcc)					Fusão (Tm)			
	Tg (°C)	To (°C)	Td (°C)	Te (°C)	ΔH_c (J/g)	To (°C)	Td (°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
PLA	57	111	126	140	12,5	148	156	14,9	2,54
PLA / MCC 4	57	106	115	124	19,1	146	157	22,9	4,22
PLA / MCC 8	57	106	117	126	19,9	148	156	21,8	2,20
PLA / NCC 4	57	107	115	130	19,5	148	157	24,3	5,34
PLA / NCC 8	57	105	115	125	19,0	147	157	21,3	2,25
PLA / FLC 4	57	109	116	130	16,4	148	157	18,5	2,33
PLA / FLC 8	57	106	111	123	22,9	147	157	24,7	2,09
PLA / NLC 4	57	106	116	126	16,7	147	158	18,8	2,34
PLA / NLC 8	59	104	113	121	23,3	150	159	24,6	1,50

Tg = temperatura de transição vítrea; To = Temperatura de início; Td = Temperatura média; Te = Temperatura final; ΔH_c = entalpia de cristalização a frio; ΔH_m = entalpia de fusão; Xc = cristalinidade

A entalpia de fusão está associada a fração total de cristalinidade que o polímero possui, e essa taxa de cristalinidade pode ter influência direta durante o processo de espumação do PLA, dependendo tipo de processamento adotado para expansão das espumas. Nofar & Park (2014) citam que a cristalinidade do polímero durante a espumação pode ter efeitos significativos na nucleação de células, pois as células

podem ser formar tanto no contorno de aditivos (como exemplo as cargas) assim como no contorno de cristais.

A presença de cristais durante o processamento e/ou expansão pode também aumentar a resistência do polímero no estado fundido, e formar uma rede de cristais onde o gás oriundo do agente expensor tende a migrar e propagar o crescimento da célula. A indução da cristalização pode conseqüentemente aumentar a homogeneidade da expansão do PLA, porém é preciso destacar que uma cristalinidade muito elevada poderia também suprimir a expansão pela alta rigidez na matriz e apresentar poucos pontos para a migração do gás [Nofar, 2014]. Neste método de processamento e expansão adotado, mesmo com a temperatura de espumação ser realizada acima da temperatura de fusão do PLA, onde teoricamente só existiria a fase amorfa, o início da decomposição do agente expensor pode acontecer a temperaturas inferiores, e impactar na nucleação das células.

A Figura 23 apresenta as curvas obtidas por DMA das espumas de PLA puro e das espumas de PLA reforçadas com celulose. Na temperatura ambiente (23°C), as amostras estavam em estado vítreo (abaixo da T_g). O DMA é uma técnica de análise de termo-mecânico que mede a resistência de materiais à medida que são submetidos a uma determinada frequência com aumento da temperatura. O módulo de armazenamento (E') é diretamente relacionado com a rigidez da amostra e resistência mecânica. De acordo com as Figuras 20a e 20b, na faixa de temperatura de 30 a 50°C, o E' das espumas reforçados com as fibras longas de celulose é superior ao PLA puro. Nas espumas reforçados com fibras curtas de celulose, o E' na transição vítrea só é maior nas amostras reforçadas com 4 pcr de MCC e NCC. Estes resultados estão de acordo e semelhantes aos resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão apresentados anteriormente.

A diminuição acentuada no módulo de armazenamento (próximo a 57°C) corresponde à relaxação- α das regiões amorfas do PLA, e está associada com a T_g do material. Acima desta transição, o E' apresentou um aumento abrupto, que é atribuído à cristalização a frio do PLA, também observado anteriormente análise de DSC. Na cristalização a frio, cadeias de PLA são reordenados para um padrão com maior cristalinidade, que acarreta no aumento da rigidez e conseqüentemente na elevação do

E' das amostras [Yamoum, 2015; Suryanegara, 2009]. A diminuição do E' nas temperaturas a partir de 130°C indica o amolecimento da amostra antes do início de fusão [Mofokeng, 2011].

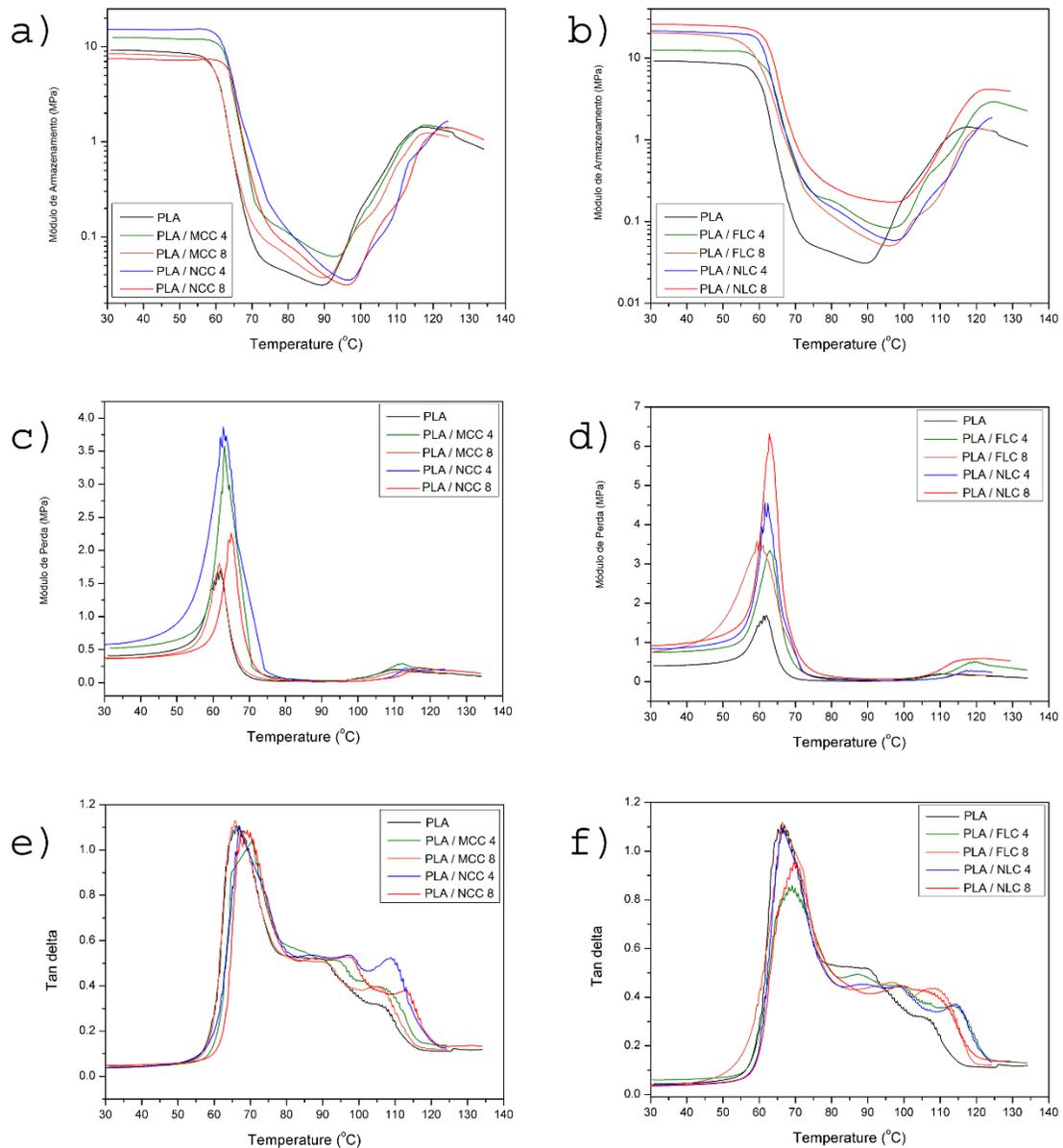


Figura 23: Termograma de DMA das espumas de PLA em (a) e (b) módulo de armazenamento; (c) e (d) módulo de perda e (e) e (f) tan delta.

É possível também observar pelas curvas de DMA, na temperatura próxima a 80°C, onde o polímero está no estado pseudoplástico borrachoso (entre a T_g e a cristalização a frio), que as espumas reforçadas com fibras de celulose possuem maior intensidade no E' em relação ao PLA puro, e este aumento é mais evidente nas espumas reforçadas com fibras longas, (e o decréscimo de E' em função do aumento da temperatura é mais lento do que a amostra de PLA) e pode ser explicado pelo fato de que a matriz polimérica se torna mais maleável no estado borrachoso e o efeito do reforço torna-se muito mais visível nesta faixa de temperaturas [Suryanegara, 2009].

Os picos das curvas do módulo de perda das amostras reforçadas (Figura 23c e 23d) no geral apresentaram um deslocamento a temperaturas superiores, valores que são diretamente relacionados a T_g da matriz polimérica, e este aumento indicaria um decréscimo na mobilidade das macromoléculas pela presença da fibra. Também observa-se que, os compósitos apresentaram picos do E'' mais intensos em comparação a amostra de PLA, indicando maior dissipação viscosa, destacando-se os compósitos reforçados com NLC 4 e NLC 8.

As Figuras 23e e 23f mostram o efeito das fibras de celulose no pico $\tan \delta$ na análise de DMA realizada nas espumas de PLA. É possível observar um deslocamento do pico da $\tan \delta$ (transição- α) é ligeiramente deslocado para uma temperatura superiores na amostra PLA / NLC 8. O aumento da temperatura de transição geralmente indica uma restrição do movimento das moléculas, devido à interação entre a fibra e as cadeiras poliméricas do PLA. Observa-se também transições secundárias relativos à temperatura de cristalização a frio da matriz de PLA, assim como da fase dispersa (fibra).

5.5 Conclusões parciais

Espumas de PLA reforçadas com diferentes tipos de micro e nanofibras de celulose foram desenvolvidas pelo método de expansão livre, com agentes químicos de expansão. Este método permite a flexibilidade de formas e volumes no desenvolvimento de espumas de PLA, aliada ao baixo investimento para sua produção. Entre as principais conclusões do capítulo I, destacam-se:

- A presença das fibras de celulose em geral, altera a morfologia das células durante a expansão das espumas, sendo observado que o aumento do teor de fibras curtas de celulose promoveu a diminuição do tamanho das células e aumento na densidade de células, enquanto o aumento do teor de fibras longas de celulose tende a aumentar o tamanho das células e facilita o fenômeno de coalescências das células.
- A densidade aparente das amostras também é afetada, onde amostras reforçadas com fibras curtas apresentaram menor densidade em comparação à espuma pura de PLA enquanto as espumas reforçadas com fibras longas apresentaram resultados superiores de densidade, o que influenciou diretamente nas propriedades mecânicas das espumas.
- O aumento da densidade impacta no aumento da propriedade mecânica de resistência à compressão. A presença de fibras longas de celulose promove o rompimento e deformação das células da espuma, promovendo a formação de algumas células abertas nas espumas, o que impacta no aumento da capacidade de sorção de líquidos quando comparado à espuma de PLA sem reforço ou reforçadas com fibras curtas de celulose.

Baseado nisto, através de um método simples de expansão e inserção de diferentes tipos de celulose, é possível produzir diferentes morfologias celulares nas espumas de PLA, que podem ser utilizadas para diferentes aplicações.

5.6 Referências

Boissard, C.I.R; Bourban, P.-E.; Tingaut, P.; Zimmermann T.; Manson J.-A.E. Water of functionalized microfibrillated cellulose as foaming agent for the elaboration of poly(lactic acid) biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*; v. 30(8), p. 709–719, 2011.

Cho, S.Y.; Park, H.H.; Yun, Y.S.; Jin, H.J. Influence of Cellulose Nanofibers on the Morphology and Physical Properties of Poly(lactic acid) Foaming by Supercritical

Carbon Dioxide. *Macromolecular Research*, v. 21(5), p. 529-533, 2013.

Corre, Y-M.; Maazouz, A.; Duchet, J.; Reignier, J. Batch foaming of chain extended PLA with supercritical CO₂: Influence of the rheological properties and the process parameters on the cellular structure. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 58, p. 177-188, 2011.

Dlouhá, J.; Suryanegara, L.; Yano, H. The role of cellulose nanofibres in supercritical foaming of polylactic acid and their effect on the foam morphology. *Soft Matter*, v. 8, p. 8704-8713, 2012.

Doroudiani, S.; Kortschot, M.T. Expanded Wood Fiber Polystyrene Composites: Processing – Structure – Mechanical Properties Relationships. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 17, p. 13-30, 2004.

Eaves, D. *Handbook of Polymer Foams*, Ed. By David Eaves. Ed., Rapra Technology, UK, Chapter 1, 1-8, 2004.

Eyholzer, C.; Tingaut, P.; Zimmermann, T.; Oksman, K. Dispersion and Reinforcing Potential of Carboxymethylated Nanofibrillated Cellulose Powders Modified with 1-Hexanol in Extruded Poly(Lactic Acid) (PLA) Composites. *Journal of Polymer Environmental*, v. 20, p. 1052–1062, 2012.

Gao, D.; Wang, J.P.; Wang, Y.; Zhang, P. Effect of melt viscosity on the cell morphology and properties of poly(lactic acid) foams. *Journal of Cellular Plastics*, v. 52(2), p. 175-187, 2015.

Gautam, R.; Bassi, A. S.; Yanful, E. K. A review of biodegradation of synthetic plastic and foams. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 141, p. 85-108, 2007.

Guo, G.; Lee, Y.H.; Rizvi, G.M.; Park, C.B. Influence of Wood Fiber Size on Extrusion Foaming of Wood Fiber/HDPE Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 107(6), p. 3505-3511, 2008.

Hristov, V.; Vlachopoulos, J. Effects of Polymer Molecular Weight and Filler Particle Size

on Flow Behavior of Wood Polymer Composites. *Polymer Composites*, v. 29 (8), p. 831-839, 2008.

Karande, V.S.; Bharimalla, A.K.; Hadge, G.B.; Mhaske, S.T.; Vigneshwaran, N. Nanofibrillation of Cotton Fibers by Disc Refiner and Its Characterization. *Fibers Polymer*, v.12, p. 399-404, 2011.

Khalil, H.P.S.A.; Davoudpour, Y.; Islam Md. N.; Mustapha, A.; Sudesh. K.; Dungani, R.; Jawaid, M. Production and modification of cellulose nanofibrillated using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 649- 665, 2014.

Klemmper, D.; Frisch, K.C. *Handbook of polymeric foams and foam technology*. Ed. Hanser Publishers, Germany, Chapter 1, 1992.

Kuboki, T.; Lee, Y.H.; Park, C.B.; Sain, M. Mechanical Properties and Foaming Behavior of Cellulose Fiber Reinforced High-Density Polyethylene Composites. *Polymer Engineering and Science*, v. 29 (11), p. 2179-2188, 2009.

Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science*, v. 33(8), p. 820-852, 2008.

Lou, Y.; Zhang, J.; Qi, R.; Lu, J.; Hu, X.; Jiang P. Polylactide Foams Prepared by a Traditional Chemical Compression Molding Method, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, p. 330–337, 2013.

Mathew, A.P.; Oksman, K. Sain, M. The Effect of Morphology and Chemical Characteristics of Cellulose Reinforcements on the Crystallinity of Polylactic Acid. *Journal of Applied Polymer Science*, v.101, p. 300-310, 2006.

Matuana, L.M.; Faruk, O.; Diaz, C.A. Cell morphology of extrusion foamed poly(lactic acid) using endothermic chemical foaming agent. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 5947–5954, 2009.

Mihai, M.; Huneault, M.A.; Favis, B.D. Rheology and Extrusion Foaming of Chain-Branched Poly(lactic acid). *Polymer Engineering and Science*, v. 50, p. 629–642, 2010.

Mofokeng, J.P.; Luyt, A.S.; Tábi, T.; Kovács, J. Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite*, v. 25(8), 927-948, 2011.

Mourão, R. P. Amortecedor de Impacto em Embalagens para Transporte de Materiais Radioativos: Uma metodologia para sua Avaliação. Tese de doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear – Reatores. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

Neagu, C.R.; Cuénoud, M.; Berthold, F.; Bourban, P.-E.; Gamstedt, E.K.; Lindström, M.; Manson, J.-A.E. The potential of wood fibers as reinforcement in cellular biopolymers. *Journal of Cellular Plastics*, v. 48(1), p. 71-103, 2011.

Nofar, M; Zhu, W; Park, CB. Effect of dissolved CO₂ on the crystallization behavior of linear and branched PLA, *Polymer*, 53(15), 3341-3353, 2012.

Nofar, M.; Park C.B. Poly (lactic acid) foaming. *Progress in Polymer Science*, v. 39, p. 1721–1741, 2014.

Oliveira, A.A.; Oliveira, J.E.; Oréface, R.L.; Mansur, H.S.; Magalhães, P. Avaliação das Propriedades Mecânicas de Espumas Híbridas de Vidro Bioativo/álcool polivinílico para Aplicação em Engenharia de Tecidos. *Revista Matéria*, v. 12, p. 140-149, 2007.

Peng, Y.; Gardner, D.J.; Han, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*, v. 19, p. 91-102, 2012.

Petchwattana, N.; Sirijutaratana, C. Influences of Particle sizes and contents of Chemical Blowing Agents on Foaming Wood Plastic Composite Prepared From Poly(vinyl chloride) and Rice Hull. *Material and Design*, v.32, p. 2844-2850, 2011.

Pilla, S.; Kim, S.G.; Auer, G.K.; Gong, S.; Park, C.B. Microcellular Extrusion-Foaming of Polylactide with Chain-Extender. *Polymer Engineering and Science*, v.; 49, p. 1653–1660, 2009.

Richards, E.; Rizvi, R.; Chow, A.; Naguib, H. Biodegradable Composite Foams of PLA

and PHBV Using Subcritical CO₂. *Journal of Polymer Environmental*, v.16, p. 258–266, 2008.

Rizvi, G.M.; Iliev, R.P.; Park, C.B. A Novel System Design for Continuous Processing of Plastic/Wood-Fiber Composite Foams with Improved Cell Morphology. *Journal of Cellular Plastics*, v. 38(5), p. 367-383, 2002.

Rizvi, G.M.; Park, C.B.; Guo, G. Strategies for Processing Wood Plastic Composites with Chemical Blowing Agent. *Journal of Cellular Plastics*, v.44 (2), p. 125-137, 2008.

Seydibeyoglu, M.O.; Oksman K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Composites Science and Technologies*, v. 68, p. 908-914, 2008.

Suryanegara, L.; Nakagaito, A.N.; Yano, H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Composites Science and Technology*, v. 69, p. 1187-1192, 2009.

Wang, J; Zhu, W; Zhang H; Park C.B. Continuous processing of low-density, microcellular poly(lactic acid) foams with controlled cell morphology and crystallinity, *Chemical Engineering Science*, 75, 390-399, 2012.

Yamoum, C; Magaraphan, R. Effect of peanut shell content on mechanical, thermal, and biodegradable properties of peanut shell/poly(lactic acid) biocomposites. *Polymer Composites*. 2015; doi: 10.1002/pc.23627.

Yingwei, D; Iannace, S; Di Maio, E; Nicolais L. Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43 (6); 2005.

Yuan, H.; Liu, Z.; Ren, J. Preparation, Characterization, and Foaming Behavior of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) Blend. *Polymer Engineering and Science*, v. 49, p. 1004–1012, 2009.

Zimmermann, M.V.G.; Turella, T.C.; Santana, R.M.C.; Zattera, A.J. The influence of

wood flour particle size and content on the rheological, physical, mechanical and morphological properties of EVA/wood cellular composites. *Materials and Design*, v. 57, p. 660–666, 2014.

6. Capítulo II

Espumas de Poli(etileno-co-acetato de vinila) reforçado com Nanofibras de celulose e Nanofibras de celulose acetilada

6.1 Introdução

Espumas poliolefinicas são materiais que podem ser produzidos com uma vasta gama de propriedades para diferentes aplicações, e representam um dos materiais mais importantes para indústria de processamento de materiais poliméricos. As principais propriedades associadas às espumas poliméricas poliolefinicas são a baixa densidade em relação ao polímero base original, boas propriedades de isolamento termo-acústica e alta resistência contra impactos. Estas propriedades são em geral consequência da natureza do polímero base utilizado, teor de vazios (porosidade) e morfologia das células. Com base nisso, atualmente várias tecnologias estão sendo utilizadas para produzir espumas poliolefinicas com diferentes propriedades para aplicações distintas [Rodriguez-Perez, 2000; 2012].

Espumas poliolefinicas são geralmente produzidas com células fechadas, com uma grande variedade de rigidez e densidades, e entre suas características mais interessantes destacam-se sua resistência a produtos químicos e solventes e baixa toxicidade quando expostos à queima [Rodriguez-Pérez, 1997].

A inserção de cargas em espumas poliolefinicas é utilizada para reduzir o custo final do produto e/ou aumentar a rigidez da espuma, mas também é utilizada para modificar alguma propriedade específica, como aumentar a performance mecânica do material, aumentar a estabilidade térmica, aumentar a nucleação de células (maior quantidade de células e de menor tamanho por unidade de volume), e facilitar a abertura de poros no contorno da células [Vilar, 2004; Shan 2012]. Diferentes morfologias celulares podem ser obtidas dependendo do tipo, tamanho e teor de carga utilizada em espumas poliméricas poliolefinica ou compósitos expandidos com matriz polimérica poliolefinica [Zimmermann, 2014(a); 2014(b)].

Espumas poliméricas nanoreforçadas têm ganhado atenção em ambos os cenários científico e industrial nos últimos anos. Significativas variações podem ser obtidas nas propriedades mecânicas, bem como na alteração morfológica das células utilizando baixos teores de nanocargas na matriz polimérica, geralmente inferiores a 5% [Ma, 2012]. Com base nisto, quando comparado com os agentes de reforço convencionalmente utilizados, geralmente em escala micrométrica, o uso de baixos teores de nanocargas pode promover efeitos reforçantes e/ou nucleantes superiores sem comprometer a densidade da espuma.

Atualmente as nanocargas mais utilizadas em formulações de espumas poliméricas são baseadas em materiais inorgânicos, como algumas argilas, ou estruturas de carbono, como grafeno ou nanotubos de carbono. Recentemente, o uso de materiais orgânicos oriundos de fibras vegetais tem ganhado destaque no campo de nanocompósitos poliméricos, principalmente devido a menor abrasividade e densidade quando comparado aos materiais inorgânicos, serem oriundos de fontes renováveis e biodegradáveis e fácil obtenção (com relativo baixo custo) [Shan, 2012]. Entre as fibras vegetais, a celulose é o biopolímero mais abundante no planeta Terra, e é um dos componentes básicos da maioria das espécies vegetais. Outra importante propriedade da celulose está no fato de ser um material que pode ser facilmente modificado quimicamente, o que o torna atrativo no uso como agente de reforços em compósitos poliméricos pela combinação de afinidades químicas possíveis de serem obtidas. Outro fator que contribui na ascensão do uso de nanocargas de celulose é a sua relativa facilidade de obtenção [Jonoobli, 2010; Goussé, 2004; Abdelmouleh, 2002; Kuboki, 2009].

Segundo Dlouhá et al. (2012), O processo de expansão de uma espuma ocorre basicamente em três etapas: nucleação, crescimento e estabilização da estrutura celular. Uma pequena quantidade de nanopartículas bem dispersas pode servir como locais de nucleação preferencial (nucleação heterogênea), porém, a eficiência da nucleação das células a partir da região da interface polímero-fibra pode, no entanto, ser comprometida pela agregação ou aglomeração das nanopartículas ou pela elevada interações com a matriz de polímero, que ocasiona a ausência de vazios na interface polímero-fibra, fazendo com que a superfície das nanopartículas sejam desfavoráveis

para a nucleação das células. Assim, uma das principais dificuldades associadas com o desenvolvimento de espuma com um nanocompósito, é a necessidade de manter o potencial de nucleação da superfície da nanopartícula com uma boa dispersão das cargas na matriz. Uma dispersão homogênea de nanocargas requer uma boa afinidade entre a matriz polimérica e a nanopartícula, mas existe a necessidade de uma interface moderada para que ocorra o efeito da nucleação.

Um dos maiores desafios no uso de nanoestruturas de celulose como agentes de reforços ou agentes nucleantes em compósitos poliméricos está na incorporação e mistura homogênea da carga na matriz polimérica, com uma boa dispersão das cargas/fibras na matriz polimérica. A diferença de polaridade entre as fibras vegetais *in natura* e a maioria dos polímeros atualmente utilizados faz com que ambos os materiais sejam incompatíveis e com baixa dispersão. A grande concentração de hidroxilas na estrutura química da celulose dificulta a incorporação e dispersão das nanofibras de celulose por métodos convencionais de processamento de termoplásticos, como a extrusão, e com isso promove a formação de aglomerados com perda da escala nanométrica. A formação de aglomerados ocasiona baixo desempenho mecânico nos compósitos desenvolvidos e em espuma pode resultar na formação de células de tamanhos não regulares [Siqueira, 2009; Oksman, 2006; Jiang, 2008; Bondenson 2007].

Devido esta característica hidrofílica da celulose, a maioria dos polímeros compatíveis para uso são baseados em materiais polares e compatíveis com água, cujo desempenho mecânico costuma ser pobre, e aliado ao fato de existirem poucas opções disponíveis no mercado. Assim, para promover uma melhor dispersão de nanoestruturas de celulose em polímeros apolares, algumas rotas são propostas, como a modificação química da celulose, com o objetivo de aumentar o grau de hidrofobicidade e compatibilidade química com o polímero. Esta modificação química geralmente é realizada pela substituição das hidroxilas presentes na estrutura química da celulose por grupos apolares ou quimicamente compatíveis com a matriz polimérica. Outro método utilizado é o uso de agentes de acoplamento ou materiais surfactantes, que tem por objetivo promover uma melhor interação entre as duas fases distintas do polímero com a fibra [Silviya, 2013].

A incorporação de nanocelulose pelo método úmido, apesar de não muito usual, evita a pré- etapa de secagem da celulose, considerada uma etapa crítica no desenvolvimento de nanocompósitos reforçados com celulose. Porém, para uma eficiente dispersão da celulose no meio, é necessário o uso de outros aditivos, como surfactantes e aditivos que auxiliem a dispersão das cargas na matriz polimérica [Marini, 2010]. Este método pode ser utilizado com fibras celulose *in natura* ou com fibras de celulose quimicamente modificadas. A modificação química da celulose tem por objetivo aumentar a compatibilidade da celulose com o polímero e facilitar sua dispersão na matriz, ao aumentar a hidrofobicidade da celulose, diminuir a força de interação intermolecular entre fibras e/ou melhorar a afinidade química com a matriz polimérica [Vartiainen, 2011; Khalil, 2012; Pracella, 2010].

A maioria das espumas poliolefínicas são materiais apolares, como o polietileno e polipropileno. Porém, o poli(etileno-co-acetato de vinila) - EVA (Figura 24) é um polímero com segmentos polares a apolares, que pode variar conforme o teor de acetato de vinila presente no copolímero [Rodrigues-perez, 2012, Duan 2014].

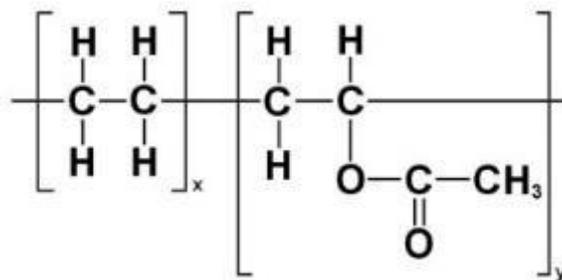


Figura 24: Estrutura química do EVA.

Na grande maioria dos processos de espumas poliméricas, a escolha da matriz polimérica base é geralmente associada à temperatura de processamento pré-expansão, o que não pode ultrapassar a temperatura de decomposição do agente expensor [Eaves, 2004]. O EVA é um copolímero termoplástico com baixo ponto de fusão, entre 60 a 120°C, e é constituído dos monômeros bases: eteno e acetato de vinila (AV). Copolímeros de EVA podem ser divididos em dois grupos: (1) de baixo teor

de AV, entre 1 e 18%, e são utilizados principalmente para a produção de filmes; e (2) os de alta teor de AV, ou seja, acima de 18% de AV, e são utilizados principalmente no setor calçadista, na produção de espumas e adesivos.

Com o avanço da tecnologia dos aditivos aplicados em espumas poliolefínicas, uma grande gama de propriedades e aplicações vem sendo desenvolvida a partir destes materiais [Rodriguez-Perez, 2000]. Entre os agentes expansores químicos utilizados em espumas poliolefínicas, o mais utilizado comercialmente no mundo todo, contribuindo com cerca de 95% do total do consumo mundial, é o azodicarbonamida (ACA) (Figura 25), um expansor químico exotérmico e que forma preferencialmente estruturas com células fechadas devido à sua rápida decomposição térmica [Labarta, 2006].

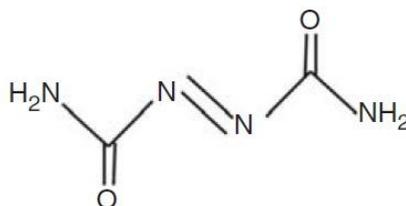


Figura 25: Estrutura química do ACA (Nema, 2008)

Conforme o *grade* e o tamanho da partícula do ACA, a temperatura de decomposição pode ocorrer entre 200 a 230°C, ou seja, uma temperatura acima da permitida para o processamento de espumas de EVA, podendo provocar reações de degradação no polímero. Para reduzir essa temperatura de decomposição, são utilizados ativadores (*kickers*), que, geralmente, são óxidos metálicos ou compostos orgânicos que reduzem a temperatura de decomposição do ACA. Entre os ativadores, o óxido de zinco (ZnO) é um dos mais utilizados em composições para espumas poliolefínicas [Rabello, 2000; Petchwattana, 2011].

Outro aditivo de grande influência no processamento de espumas de EVA é o agente de reticulação, que é responsável pela formação das ligações cruzadas que ocorrem durante a formação da espuma. São responsáveis por aumentar a resistência do fundido da matriz em um nível suficiente para suportar a pressão que o gás exerce

durante a expansão, evitando assim que ele escape da matriz polimérica durante a expansão. A morfologia da estrutura celular da espuma (células abertas ou fechadas), assim como fenômenos de coalescência de deformação das células, estão diretamente relacionados com a viscosidade da massa polimérica durante a evolução dos gases do agente de expansão. Como a viscosidade está associada à concentração de ligações cruzadas proporcionadas pelo agente de reticulação, esses fatores são inter-relacionados e definirão o tipo de estrutura obtida [Labarta, 2006].

Em espumas de EVA, geralmente são utilizados peróxidos orgânicos que formam radicais livres que atacam o polímero e promovem as ligações entre as moléculas. Os peróxidos orgânicos são incorporados à massa polimérica antes ou durante o processamento e constituem uma fonte de radicais livres devido à decomposição térmica do agente reticulante. As moléculas decompostas dos peróxidos abstraem hidrogênio do polímero, dando origem a ligações primárias entre as macromoléculas, resultando em um retículo tridimensional entre as cadeias poliméricas para formação das cadeias cruzadas [Rabello, 2000; Labarta, 2006; Azevedo, 2010]. O peróxido de dicumila (DCP) (Figura 26) é um dos agentes reticulantes mais utilizado na produção comercial de espumas de EVA, devido à sua boa relação desempenho-preço e rápida decomposição a uma temperatura próxima a 170°C [Rabello, 2000].

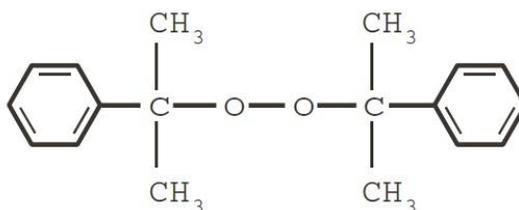


Figura 26: Estrutura química do peróxido de dicumila (DCP).

A acetilação de celulose é formada pela substituição dos grupos hidroxila das unidades glicosídicas da celulose por grupos acetila. Os grupos acetilas que substituem

as hidroxilas podem variar de 0 (para a celulose pura) a 3 (acetato de celulose tri-substituído). A celulose acetilada é geralmente produzida por meio de uma reação com ácido acético e/ou anidrido acético utilizando algum catalisador, como por exemplo, o ácido sulfúrico ou o N-bromosucinimida [Brum, 2012].

Jonoobi et al., (2010) estudaram o processo de acetilação de nanofibras de celulose provenientes de fibras de kenaf, com o intuito de gerar superfícies hidrofóbicas nas fibras. O tratamento químico foi realizado na macrofibra, e a desfibrilação mecânica foi realizada posteriormente, utilizando processos que incluem desintegração, refinação, crio-esmagamento e a homogeneização de alta pressão. A modificação química foi comprovada via alterações nos espectros de infravermelho e variação no ângulo de contato. As nanofibras tratadas apresentaram boa dispersão em acetona e etanol.

A reação de acetilação da celulose é apresentada na Figura 27.



Figura 27: Reação de acetilação da celulose [Sun, 2002].

6.2 Materiais e Métodos

6.2.1 Materiais

Poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA, *grade* EVATENO 3019 PE, fornecido pela Braskem S.A. De acordo com o fabricante, o polímero possui teor de acetato de vinila de 19%, massa específica de 0.940 g.cm⁻³, *Melt Flow Rate* (MFR) (190°C/2.16 Kg) de 2.5 g.10 min⁻¹ e temperatura de amolecimento de 86°C.

Celulose microcristalina (MCC) (cod. S3504), *grade* Sigmacell 20 µm, fornecida pela Sigma Aldrich S.A. Agente expensor Azodicarbonamida (ACA) *grade* CS-4M e óxido de zinco (ZnO), foram fornecidos pela Inbra Indústria Química Ltda; Agente reticulante Peróxido de dicumila, *grade* DCP 40 SAP, fornecido pela Retilox Química Especial Ltda. Lubrificante/dispersante a base de óleo vegetal Olvex 51 foi fornecido pela SGS Polímeros; Surfactante, de base silicone, *grade* NIAX L-595 foi fornecido pela

Momentive Performance Materials Inc.

Ácido acético (cod. A6283), n-bromosucinimida (NBS) (cod. B81255) fornecidos pela Sigma Aldrich S.A.; anidrido acético (AA) (cod. V000233) fornecido pela Vetec Química Fina Ltda.

6.2.2 Produção das nanofibras de celulose

6.2.2.1 Modificação da MCC por acetilação (AA)

Para a reação de acetilação da celulose, 15 g de celulose (previamente seca) foram adicionados em balão de fundo redondo com condensador, em uma solução com 400 mL de anidrido acético e ácido acético (2:1). O sistema foi aquecido a 110°C por um período de 4 h. Foram adicionados 4 g de NBS como catalisador. Após, o sistema foi resfriado a temperatura de 25°C. Para promover a separação da celulose do meio reacional, foram adicionados 400 mL de água destilada com agitação por 30 s. A celulose foi filtrada a vácuo e lavada diversas vezes com acetona, álcool e água até a estabilização do pH neutro. A celulose após foi seca em estufa térmica, a 100°C por 4 horas.

A Figura 28 apresenta esquematicamente, a obtenção das nanofibras de celulose acetilada.

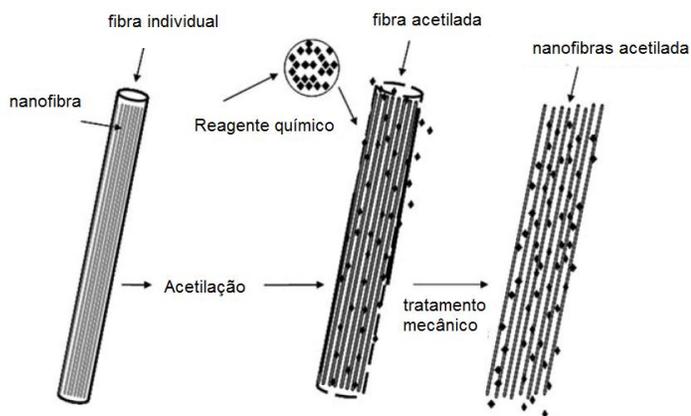


Figura 28: Hipótese da acetilação das nanofibras [adaptado de Jonoobi, 2010].

6.2.2.2 *Desfibrilação Mecânica*

A moagem para desfibrilação da celulose microcristalina pura e da celulose microcristalina acetilada foi realizada utilizando um moinho de rebolos, marca Masscolloider Masuko Sangyo, modelo MKCA6 – 2J. A moagem foi realizada em uma suspensão com água e 3% de celulose. O equipamento foi acoplado a uma bomba de recirculação e o tempo de moagem foi de 4 horas, com velocidade de 2000 rpm.

Após a moagem, obteve-se uma suspensão com nanofibras de celulose (NC) e nanofibras de celulose acetilada (NC_{AA}). As suspensões de NC e NC_{AA} foram centrifugada utilizando uma centrífuga Novatecnica, modelo NT820, com velocidade de 5000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante foi retirado do sistema e a relação sólido/água foi mensurado e estabilizado uma relação de sólidos para todas as amostras de aproximadamente 20% de celulose. Para moagem da suspensão de NC_{AA} foi necessário misturar à água, etanol e acetona, para facilitar a dispersão das fibras no meio aquoso. Após o tratamento químico, com o aumento do grau de hidrofobicidade, ocorre uma maior dificuldade de dispersão da celulose acetilada no meio aquoso.

6.2.3 **Desenvolvimento das espumas de EVA**

O processo de incorporação das nanofibras de celulose (NC) e das nanofibras de celulose acetilada (NC_{AA}) ao EVA ocorreu em uma câmara de mistura fechada (reômetro de torque) (Figura 29), na temperatura de 120°C, com velocidade dos rotores de 100 rpm por um período de 600 s. A suspensão celulose e aditivos foram adicionadas gota a gota ao EVA nas concentrações de 1, 2 e 3% (de celulose). Os teores de aditivos adicionados para facilitar a dispersão das nanofibras de celulose no EVA foram, para cada amostra (50 g de EVA): 1g de óleo Olvex 51, 1g de n-heptano e 1 g de silicone Niox L-595. Este teor foi mantido fixo em todas as amostras, independente do teor de celulose adicionada ao polímero. O material, após a mistura, foi prensado em placas de 2 mm, utilizando uma prensa térmica Schulz, a 120°C por 1 minuto. Após, as placas foram acondicionadas em uma estufa térmica com vácuo, a 60°C por 24 horas, para migração e remoção do excesso de óleo/aditivos da superfície do polímero.

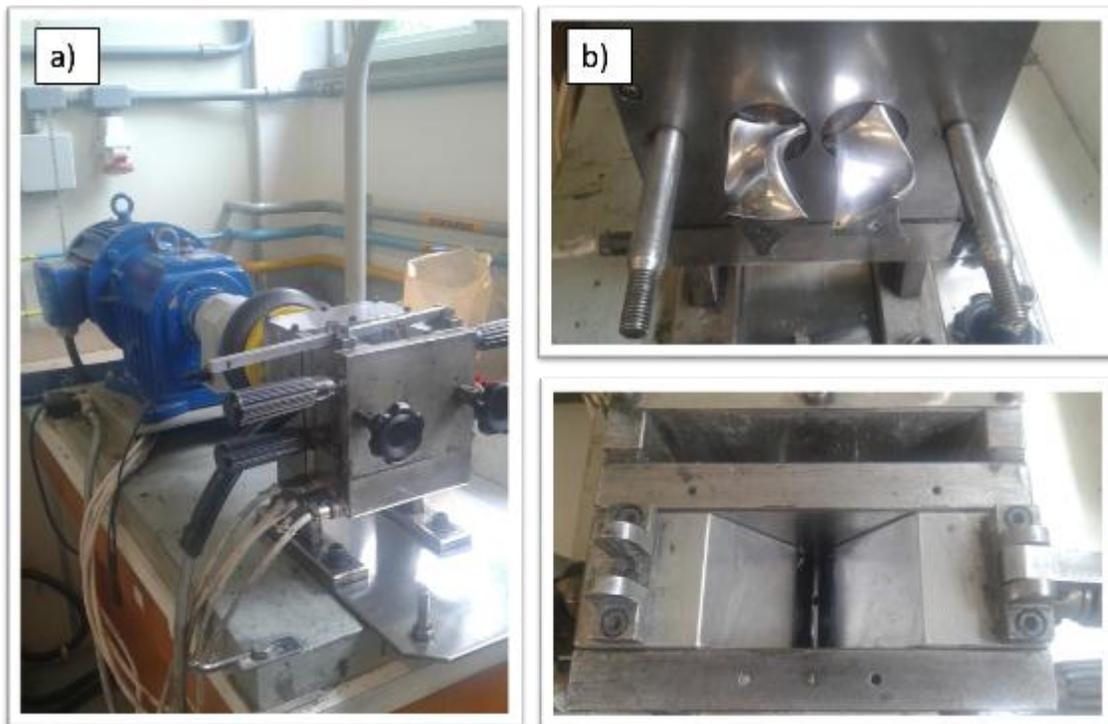


Figura 29: Reômetro de torque utilizados para incorporação e mistura das cargas e aditivos ao EVA.

As Figuras 30 e 31 apresentam a análise visual e transparência, das placas com 2 mm de espessura, dos compósitos de EVA/NC e EVA/NC_{AA}, com e sem os aditivos e antes da incorporação de aditivos e expansão (ACA e DCP). Na Figura 30, observa-se visualmente que a ausência dos aditivos dispersantes promove a aglomeração das celuloses no EVA. Na Figura 31, observa-se uma maior homogeneidade de dispersão da celulose, sem aglomerados visíveis nas placas prensadas. Mas, observa-se a diminuição da transparência com o aumento do teor de carga, que provavelmente deve estar associado a aglomerações de partículas de celulose, com consequente perda da escala nanométrica destas. Nas amostras reforçadas com a celulose acetilada, observa-se uma leve alteração da coloração para amarelo, que pode ser decorrente da presença dos grupos funcionais da acetila ter duplas ligações.

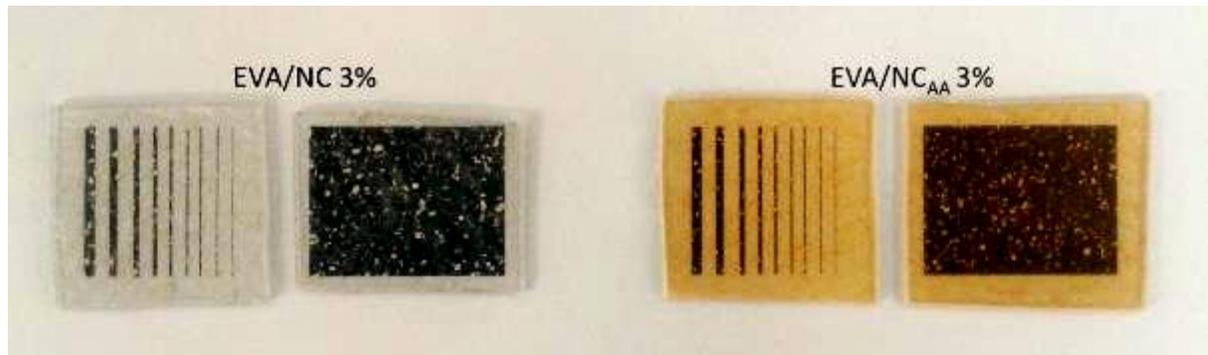


Figura 30: Análise visual dos compósitos de EVA sem os aditivos dispersantes com 3% de NC (esquerda) e NC_{AA} (direita).

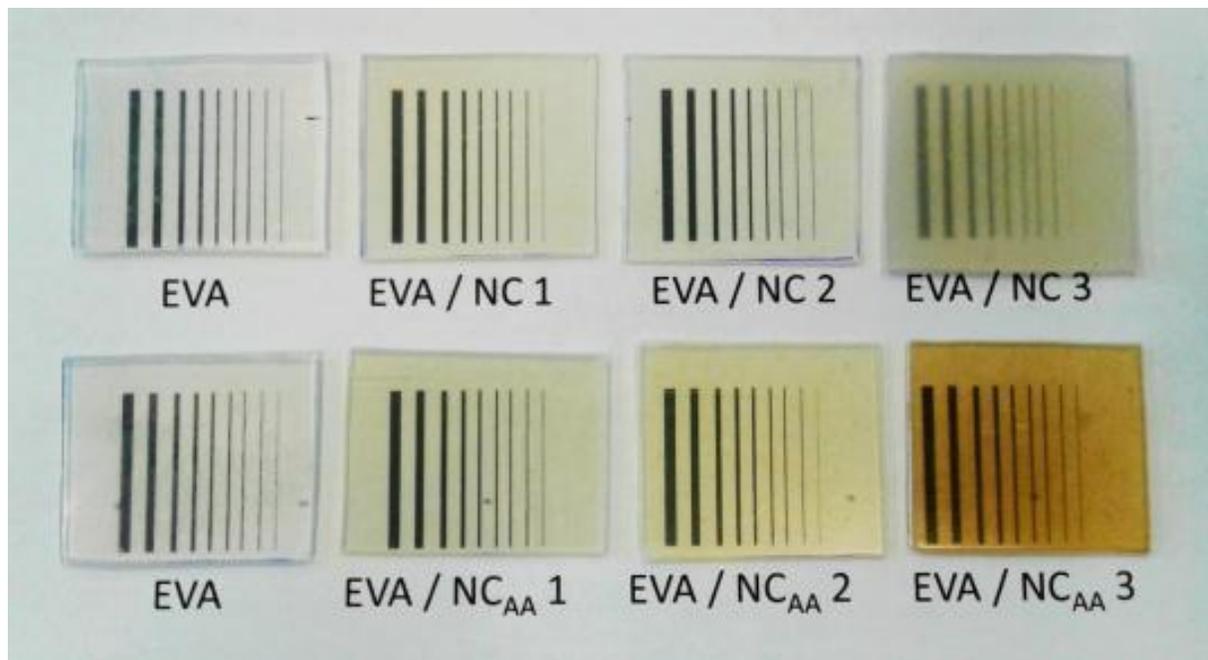


Figura 31: Análise visual do EVA e dos compósitos de EVA com NC e NC_{AA} com os aditivos dispersantes.

Os aditivos para produção da espuma de EVA foram adicionados ao compósito EVA/celulose no mesmo reômetro de torque, com temperatura de 120°C, velocidade dos rotores de 100 rpm por um tempo de 250 s. O teor de aditivos foi mantido constante para todas as formulações: azodicarbonamida (3 pcr); peróxido de dicumila (2 pcr) e óxido de zinco (0,5 pcr). Após, o material foi conformado em uma pré-forma, utilizando uma prensa térmica, a 120°C por 2 minutos utilizando um molde de dimensões 80 x 80 x 5 mm. Após, a expansão das espumas foi realizada em uma prensa térmica utilizando

o mesmo molde, com temperatura de 170°C, pelo método de pressão constante, na qual a prensa permanece fechada por um período de 10 minutos, com força de fechamento aplicada de 7.000 kgf, e a expansão das espumas ocorre instantaneamente na abertura do molde. As espumas foram resfriadas na temperatura ambiente (23°C).

6.2.4. Caracterizações

O grau de hidrofobicidade (coeficiente de partição) da celulose foi avaliada segundo metodologia proposta por Ribeiro et al., (2003). Esta análise consiste em testar a separação e preferência de deposição entre uma fase aquosa e no hexano. Neste experimento, colocou-se uma amostra de aproximadamente 1,0 g num becker com 20 ml de água e com agitação vigorosa. Depois disso, adicionou-se hexano e o sistema é agitado durante 3 min. A mistura foi então deixada em repouso por 5 min, para separação das fases. A quantidade de material transferido para a fase de hexano foi determinada secando ambas as fases e pesando. Os resultados são expressos em termos da proporção de material transferido para a fase do hexano, e estes valores são estimativas do grau de hidrofobicidade da celulose.

As propriedades químicas da celulose, antes e após o tratamento químico, foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um equipamento Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10, pelo método ATR. As amostras foram conduzidas, com varredura, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

As propriedades térmicas da celulose, antes e após o tratamento químico, foram avaliadas por termogravimetria (TG), utilizando um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, e rampa de aquecimento de 30 a 800°C, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), com taxa de 50 mL.min⁻¹. Foi utilizado aproximadamente 10 mg de amostra para cada ensaio.

A suspensão de celulose, após a desfibrilação mecânica, foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um equipamento Jeol Jem 2010. Foi utilizado como contrastante o acetato de uranila e para a análise foi empregado um tensão de voltagem de 120 kV.

A densidade aparente das espumas de EVA foi calculada pela relação da massa

(g) e volume (cm^3). O método foi realizado de acordo com a norma ASTM D1622-08. Foi realizado as medidas em 5 amostras para cada formulação, em diferentes partes da placa expandida.

A morfologia das espumas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Tescan, modelo Mira3. Todas as amostras foram previamente revestidas com ouro. A área de observação das amostras foi no sentido horizontal, em sentido oposto ao crescimento da espuma (espessura). O software utilizado para mensurar o tamanho das células foi o *ImageJ*. A densidade de célula (população de células) das espumas (N_f) foi determinada das micrografias obtidas por MEV, e avaliados de acordo com as Equações 3 e 4, apresentadas no Capítulo I [Petchwattana, 2011; Matuana, 2009].

A resistência à compressão das espumas de EVA foi realizada em um equipamento universal de ensaios Emic, modelo DL 2000, com velocidade de compressão de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, para medir a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 80% da sua espessura inicial. As dimensões dos corpos de prova utilizados foram de $\text{Ø}50 \times 12\text{-}14 \text{ mm}$.

6.3 Resultados e Discussões

6.3.1 Caracterizações das fibras de celulose

Pelo teste de hidrofobicidade, no qual a celulose é inserida em um meio com água e o hexano, 99% de MCC ficou retida no meio aquoso, enquanto que apenas 12% de celulose acetilada (MCC_{AA}) ficou retida no meio aquoso e 88% no meio hexano. Isto revela um aumento no grau de hidrofobicidade da celulose após o tratamento químico.

A Figura 32 apresenta os resultados das análises de FTIR e TG, antes e após o tratamento químico da celulose. Na análise de FTIR, as bandas características da celulose são: 3500 cm^{-1} , referente à hidroxila (OH); 2950 cm^{-1} , relacionado ao grupo CH_2 ; e 1049 cm^{-1} , relacionado ao grupo C-O. Na celulose tratada com AA, a presença das bandas características dos grupos químicos presentes no reagente químico são indicativos da eficiência do tratamento químico da mesma. A banda 1740 cm^{-1} é

relacionada à presença da carbonila, 1365 cm^{-1} é relacionado à presença do grupo C-CH₃, e as bandas 1225 e 1033 cm^{-1} são também relacionadas a presença de grupos C-O [Sun, 2002; Chung, 2011; Stenstad, 2008]. A diminuição da banda da hidroxila após o tratamento químico também é um indicativo da reação de substituição das hidroxilas por grupos funcionais do reagente químico.

Na análise termogravimétrica são observados dois eventos importantes no termograma de decomposição das amostras. O primeiro evento, entre 60 e 100°C , é referente à presença de umidade na celulose [Lu, 2013]. Neste evento, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 7% na celulose pura, enquanto na celulose acetilada este valor é inferior a 1%. A diminuição da perda de massa referente a presença de água na amostra é indicativo de aumento da hidrofobicidade da celulose após o tratamento químico. A substituição dos grupos hidroxilas da celulose por grupos químicos específicos da acetilação (ésteres) tende a repelir a água, diminuindo a afinidade entre a água e a celulose acetilada. O segundo evento de perda de massa é referente a degradação da celulose. É possível observar um aumento na estabilidade térmica das fibras tratadas em comparação a celulose pura. Este aumento é observado pelo deslocamento para a direita da curva de degradação, mais evidente na curva da derivada (DTG) apresentada na Figura 32b. Este fenômeno é um indicativo que os grupos inseridos na celulose são mais estáveis, o que contribui para o aumento da estabilidade térmica da celulose.

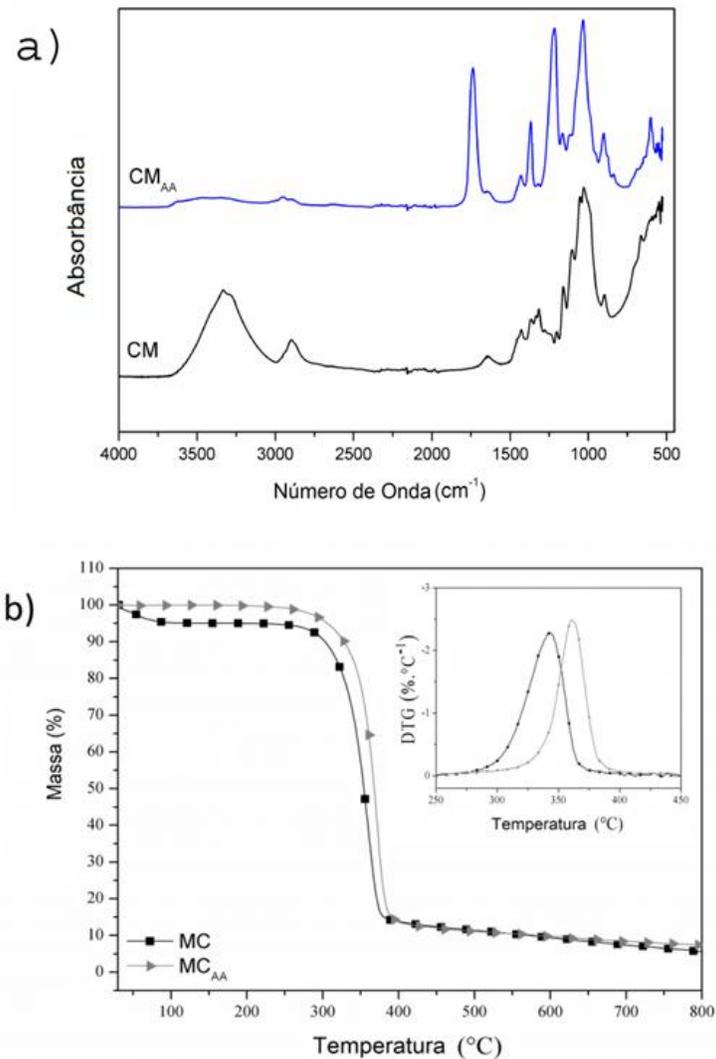


Figura 32: Avaliação da celulose antes e após a reação de acetilação por (a) FTIR e (b) TG.

A Figura 33 apresenta as micrografias obtidas por MET após a desfibrilação mecânica da celulose pura e da celulose acetilada. Observa-se que ambas as fibras, após a desfibrilação mecânica apresentaram dimensões em escala nanométrica, com espessura aproximadamente de 50 nm. Nenhuma variação significativa foi observada comparando as dimensões físicas da MCC e da MCC_{AA}, visto que as condições empregadas na moagem de ambas as amostras foram as mesmas.

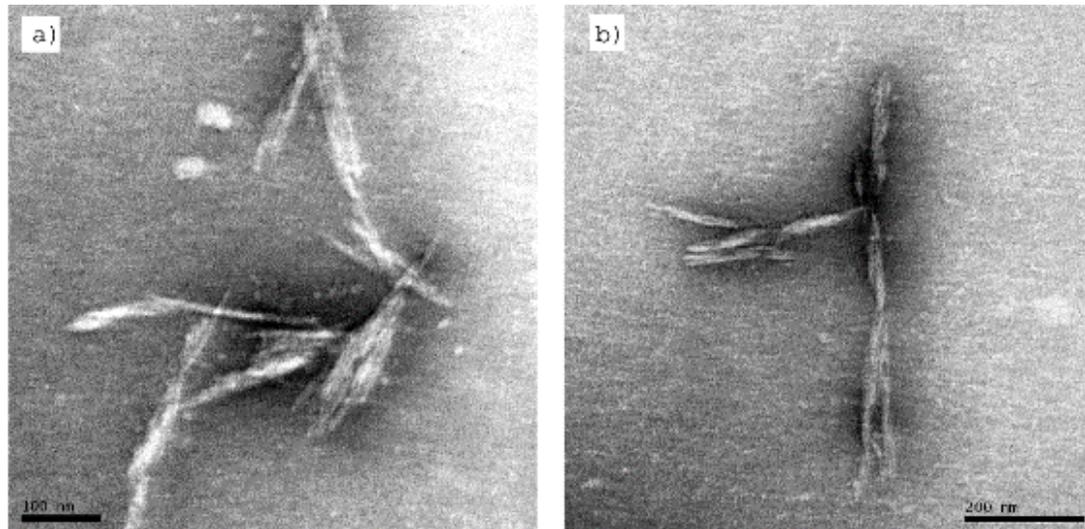


Figura 33: Micrografia obtida por MET após a desfibrilação mecânica da (a) celulose pura - NC e (b) celulose acetilada - NC_{AA}.

6.3.2 Caracterização das espumas de EVA

A Figura 34 apresenta as densidades das espumas de EVA e das espumas de EVA reforçadas com celulose. Observa-se que as espumas reforçadas apresentaram menor densidade quando comparado à espuma de EVA pura. A densidade de espumas é fortemente dependente da estrutura morfológica das células, tais como tamanho, regularidade de tamanho e número de células por unidade de área. As análises seguintes contribuem para explicar a variação na densidade de espumas EVA, com diferentes teores de NC e NCAA.

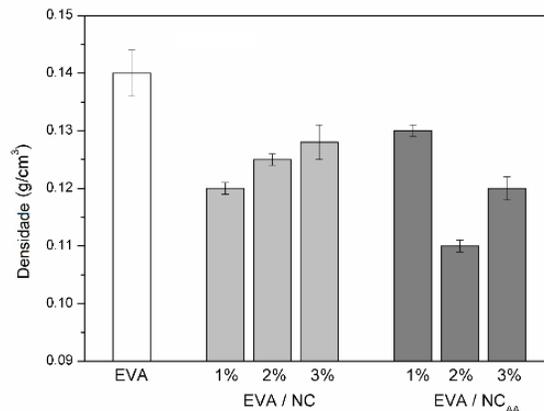


Figura 34: Densidade das espumas de EVA e das espumas de EVA reforçadas com diferentes teores de celulose.

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam as micrografias obtidas por MEV e a curva de distribuição de tamanho de células das espumas de EVA com diferentes teores de NC e NC_{AA}. É possível observar que todas as espumas apresentam estrutura morfológica composta predominantemente por células fechadas. Com a inserção da nanocelulose, é observado um decréscimo no tamanho das células e aumento na densidade de células em função das fibras atuarem com agentes de nucleação [Doroudiani, 2004].

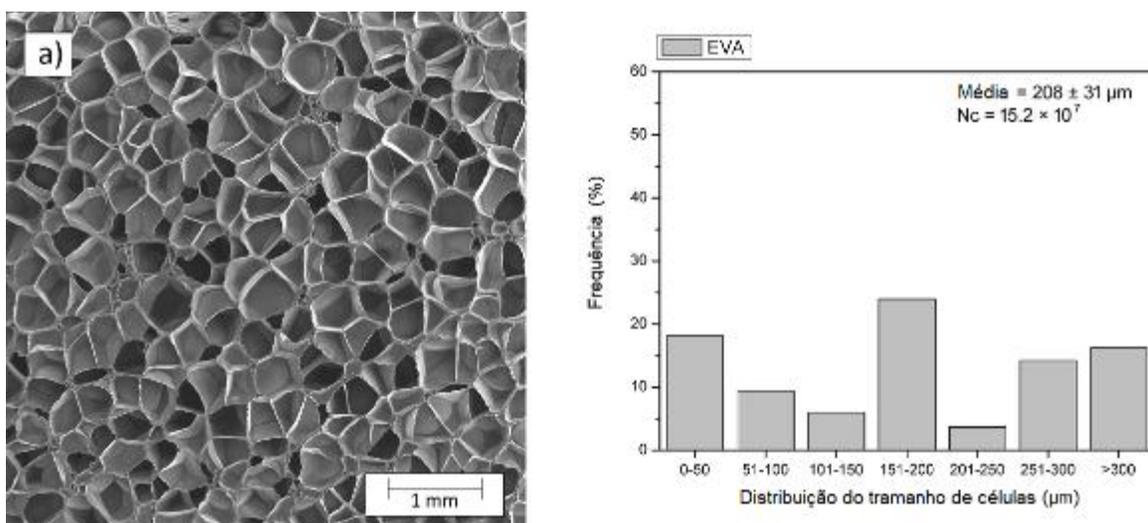


Figura 35: Micrografia obtida por MEV (esquerda) e distribuição de tamanho de partícula (direita) das espumas de EVA.

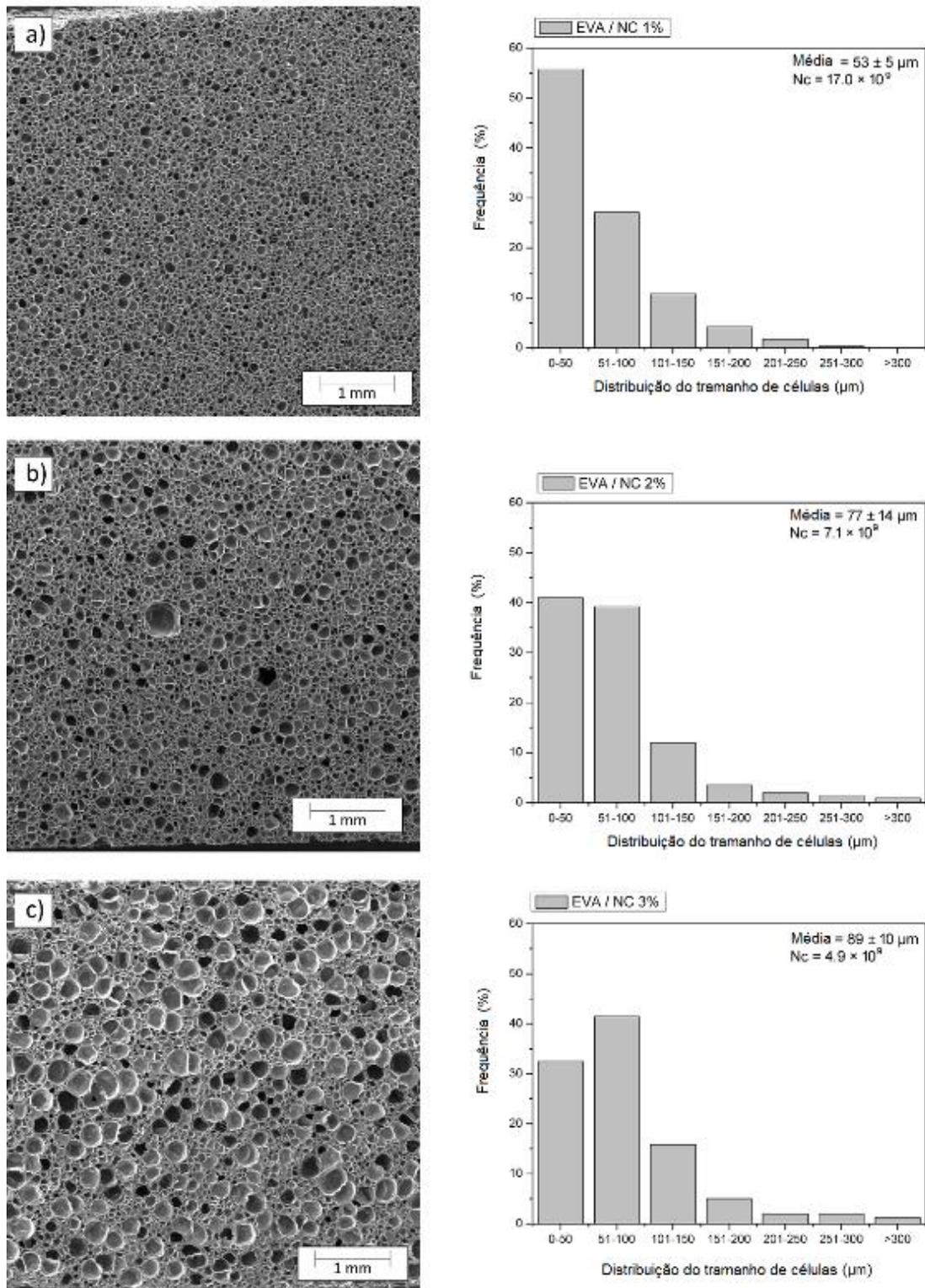


Figura 36: Micrografia obtida por MEV (esquerda) e distribuição de tamanho de partícula (direita) das espumas de EVA reforçadas com (a) 1%; (b) 2% e (c) 3% de NC.

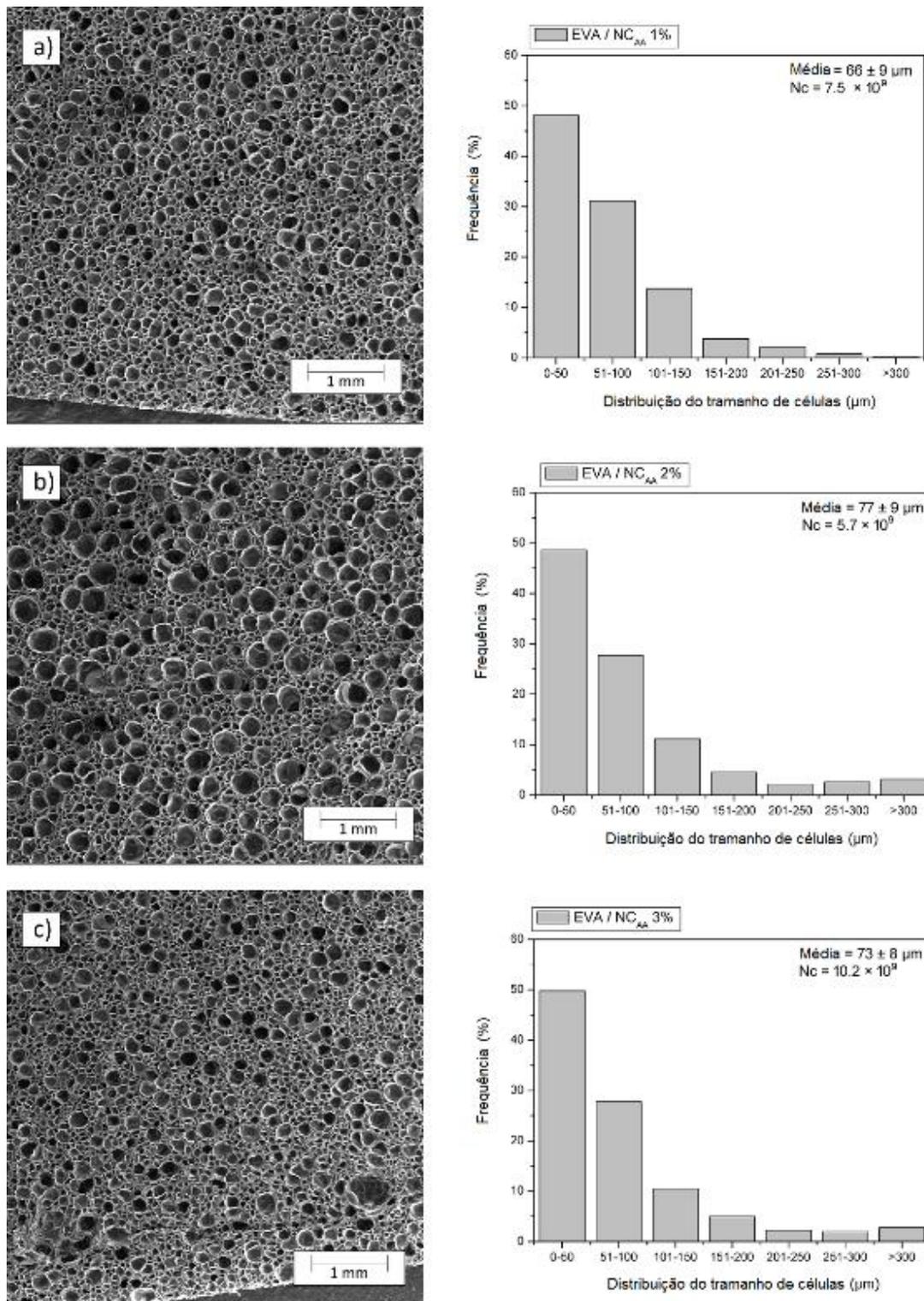


Figura 37: Micrografia obtida por MEV (esquerda) e distribuição de tamanho de partícula (direita) das espumas de EVA reforças com (a) 1%; (b) 2% e (c) 3% de NC_{AA}.

Diferentes morfologias celulares podem ser obtidas conforme o tipo, tamanho e concentração de fibra vegetal utilizados na composição de espumas poliméricas e, de acordo com a morfologia obtida, diferentes propriedades podem ser atribuídas ao compósito expandido [Doroudiani, 2004; Zimmermann, 2014].

A densidade das células é afetada tanto pelo teor como pelo tamanho / diâmetro da carga. Em geral, a presença da carga atua como pontos de nucleação para as células, considerando que a existência de microporos ou vazios na interface polímero-carga proporciona a migração do gás gerado para essas regiões, assim promovendo a propagação e crescimento da célula a partir deste local [Trone, 1996]. Com a diminuição do tamanho da fibra, ocorre aumento da área de contato das fibras com a matriz polimérica, o que pode levar a formação de maior quantidade de sítios para nucleação das células.

De acordo com Chen et al. (2002), partículas maiores contêm mais ar preso (maior área de contato) e promovem a formação de células maiores. Com a diminuição do tamanho da partícula e mantendo o teor constante, há uma maior concentração de fibras menores e conseqüentemente proporciona a formação de um maior número de células (aumento na densidade de células) em comparação a partículas maiores.

Com o aumento do teor de NC, é observado um aumento de células grandes e no contorno desta célula grande observa-se a presença de uma grande quantidade de células pequenas. A presença de dois grupos de células (dois tamanhos) distintas é discutida por Duan et al. (2014) e é definido como uma espuma bimodal.

No desenvolvimento de uma espuma poliolefínica, primeiramente, a decomposição do agente expensor deve promover a formação de várias células dentro da matriz polimérica, e durante o crescimento destas células não pode ocorrer a coalescência antes da cura da matriz polimérica (reticulação). Como discutido anteriormente, nanofibras de celulose atuam como agentes de nucleação para a formação de células, porém se durante a incorporação da fibra à matriz polimérica, ocorrer a aglomeração e agregação de fibras, este fenômeno pode favorecer a coalescência de células e formação de células maiores. Uma maior interface (área de contato entre a fibra e a matriz polimérica) favorece a formação de células maiores, visto que o gás oriundo do agente expensor tende a migrar para a região de menor

resistência, e propagar seu crescimento a partir deste ponto. Assim, com o efeito do dimorfismo no tamanho das partículas nanométricas e aglomeradas, favorece a formação de uma espuma bimodal, e com o aumento do teor de fibras de celulose, maior a probabilidade de obtenção de fibras aglomeradas, conseqüentemente maior a probabilidade da ocorrência de espumas bimodais [Duan, 2014].

A Figura 38 apresenta a variação da disposição da NC nas espumas de EVA, onde é observado na Figura 37a a nanofibra individualizada e na Figura 37b um aglomerado de nanocelulose.

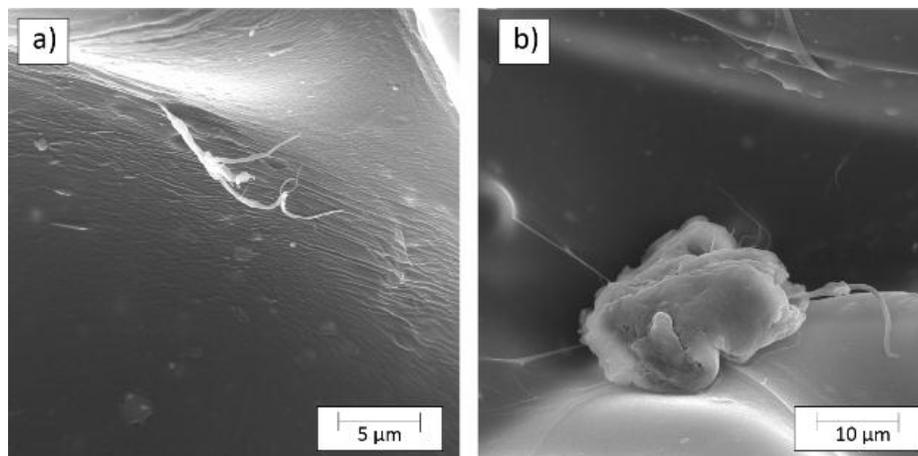


Figura 38: Micrografia obtida por MEV das espumas de EVA reforçadas com NC, onde (a) é destacada uma fibra individual de celulose e (b) um aglomerado de fibras.

Nas espumas reforçadas com NC_{AA} , é observado a heterogeneidade no tamanho das células, e formação de espuma bimodal, em todas as concentrações de celulose na composição das espumas de EVA. Este fenômeno leva a dedução que provavelmente, a carga NC_{AA} não ocorreu dispersão satisfatória da carga NC_{AA} , com formação de aglomerados, independente da concentração. Pela Figura 39, onde é apresentada uma micrografia com maior ampliação da espuma de EVA reforçada com 3% de NC_{AA} , é destacado a presença de vários aglomerados de celulose na estrutura celular da espuma.

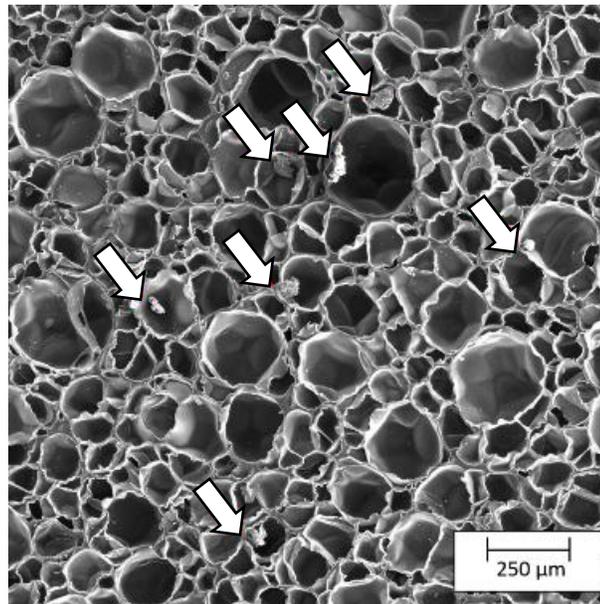


Figura 39: Microscopia obtida por MEV da espuma de EVA reforçada com 3% de NC_{AA}. As setas na micrografia indicam a presença de aglomerados de fibras.

Em estudos preliminares [Zimmermann, 2016], foi avaliado a influência de tratamentos químicos de silanização, acetilação e revestimento de polimetacrilato de glicidila (GMA) em fibras de celulose para utilização em compósitos com matriz de EVA. Neste estudo, o tratamento químico de acetilação também apresentou deficiência na dispersão das fibras em comparação ao uso de fibras de celulose *in natura*. No entanto, Bledzki & Gassan (1999) citam que tratamentos químicos, como a acetilação, promovem uma melhor dispersão de fibras de celulose em matrizes poliolefínicas, como HDPE e PP em função do aumento da hidrofobicidade da fibra de celulose acetilada ser mais compatível com a matriz polimérica se comparado com a utilização da fibra sem tratamento. Deste modo, é possível prever que o uso de fibras de celulose acetiladas é mais indicado para utilização na produção de espumas com matriz predominantemente hidrofóbica.

As alterações na morfologia celular das espumas produzidas estão associadas à densidade da espuma, como mostrado e discutido na Figura 34. A espuma reforçada com CN mostrou um aumento constante na densidade com o aumento do teor de fibra. Ao mesmo tempo, observou-se um aumento na formação de células bimodais. Por

outro lado, nas espumas reforçadas com NC_{AA} essa tendência não foi observada, considerando o aumento do teor de nanofibra de celulose. Todas as espumas reforçadas com CN_{AA} exibiram uma considerável heterogeneidade no tamanho das células, com a formação de células bimodais, o que leva à dedução de que esta fibra não apresentou boa dispersão na matriz polimérica de EVA, conduzindo assim a uma irregularidade na densidade final do material.

A Figura 40 apresenta as curvas de tensão x deformação do ensaio de resistência à compressão da espuma de EVA e das espumas reforçadas com NC e NC_{AA} . Em geral, observa-se que a inserção da celulose nas espumas, tende a aumentar a resistência à compressão, e com diminuição na taxa de deformação das espumas reforçadas, indicativo de aumento da rigidez, decorrente da presença de células menores e em maior concentração. A resistência da espuma reforçada com 3% de NC e das espumas reforçadas com NC_{AA} é inferior às demais espumas reforçadas provavelmente em função da formação da espuma bimodal, com 2 tamanhos distintos de células. A presença de células maiores na espuma facilita a deformação mecânica por compressão.

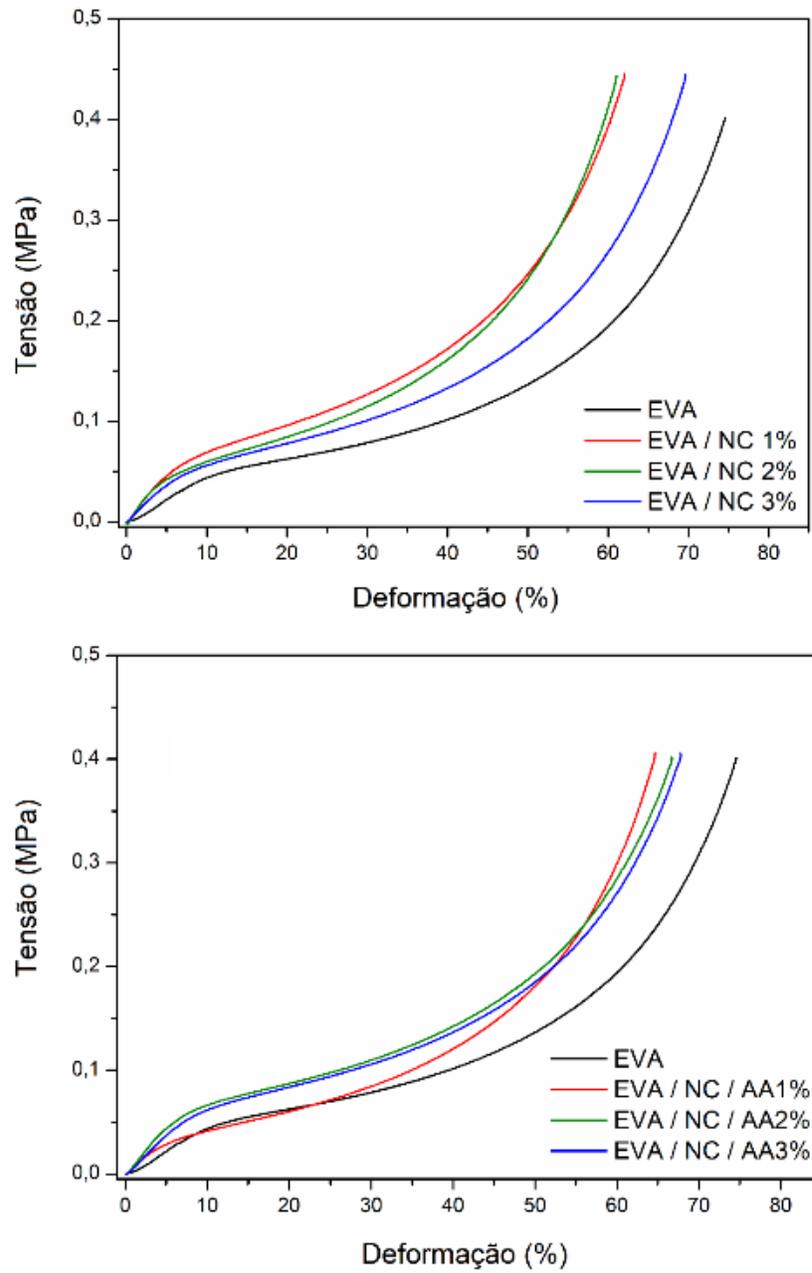


Figura 40: Tensão x deformação da espuma de EVA e das espumas reforçadas com NC e NC/AA.

6.4 Conclusões parciais

- A incorporação de nanofibras de celulose em espumas de EVA modifica a morfologia das células durante o processo de expansão das espumas, pois as cargas atuam como sítios para nucleação heterogênea durante a expansão das espumas. O gás oriundo do agente expensor, durante a decomposição, tende a migrar para a região de menor energia, localizado na interface da fibra-polímero.
- A nucleação mais eficiente, observado pela homogeneidade do tamanho das células, foi observada com teores de 1% de NC, e com o aumento do teor de nanocelulose, ocorre aglomeração das nanofibras, afetando na regularidade do tamanho das células, com a formação de células bimodais nas espumas, ou seja, tamanhos diferentes de células.
- Nas espumas reforçadas com a nanocelulose acetilada, foi observado que, indiferente do teor de fibra ocorre baixa dispersão das fibras, impactando na formação de espumas bimodais em todas as composições.
- Morfologicamente, comparando com espuma de EVA sem nanocelulose, todas as espumas reforçadas apresentaram tamanho de célula menor e maior densidade de células (quantidade de células por unidade de área).
- As propriedades mecânicas de resistência à compressão das espumas reforçadas foram superiores quando comparado com a espuma de EVA em decorrência da diminuição do tamanho das células.

6.5 Referências

Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; ben Salah, A.; Belgacem, M.N.; Gandini, A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. *Langmuir* 18, 3203–3208, 2002.

Azevedo, J.B.; Chávez, M.A.; Rabello, M.S. Efeito de reticulante na morfologia e propriedades físico-mecânicas de espumas poliméricas obtidas com EVA e EPDM. *Revista Polímeros: Ciência e tecnologia*, v. 20, p. 407–414, 2010.

Bledzki, A.K.; Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, v. 24(2), p. 221-274, 1999.

Bondenson, D.; Oksman, K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. *Composites Interfaces*, v. 14, p. 617-630, 2007.

Brum, S.S.; Oliveira, L.C.A. de; Bianchi, M.L.; Guerreiro, M.C.; Oliveira, L.K. de; and Carvalho, K.T.G. Síntese de acetato de celulose a partir da palha de feijão utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como catalisador. *Revista Polímeros: ciencia e tecnologia*, v. 22, p. 447–452, 2012.

Chung, S.; Suidan, M.T.; Venosa, A.D. Partially Acetylated Sugarcane Bagasse for Wicking Oil from Contaminated Wetlands. *Chemical Engineering & Technology*, v. 34, p. 1989–1996, 2011.

Chen, L.; Wang, X.; Straff, R.; Blizard, K. Shear Stress Nucleation in Microcellular Foaming Process. *Polymer Engineering and Science*, v. 42(6), p. 1151-1158, 2002.

Dlouhá, J.; Suryanegara, L.; Yano, H. The role of cellulose nanofibres in supercritical foaming of polylactic acid and their effect on the foam morphology. *Soft Matter*, v. 8, p. 8704-8713, 2012.

Doroudiani, S.; Kortschot, M.T. Expanded Wood Fiber Polystyrene Composites: Processing – Structure – Mechanical Properties Relationships. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 17, p. 13-30, 2004.

Duan, Z.; Ma, J.; Xue, C.; Deng, F. Effect of stearic acid/organic montmorillonite on EVA/SA/OMMT nanocomposite foams by melting blending. *Journal of Cellular Plastics*, v. 50(3), p. 263-277, 2014

Eaves, D. *Handbook of Polymer Foams*, Ed. By David Eaves. Ed., Rapra Technology, UK, Chapter 1, 1-8, 2004.

Goussé, C.; Chanzy, H.; Cerrada, M.L.; Fleury, E. Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer* v. 45, p. 1569–1575, 2004.

Jonoobi, M.; Harun, J.; Mathew, A.P.; Hussein, M.Z.B.; and Oksman, K. Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. *Cellulose* v. 17, p. 299–307, 2010.

Jiang, L.; Morelius, E.; Zhang, J.; Wolcott, M.; Holbery, J. Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing. *Journal of Composites Materials*, v. 42, p. 2629-2645, 2008.

Khalil, H.P.S.A.; Davoudpour, Y.; Islam Md. N.; Mustapha, A.; Sudesh. K.; Dungani, R.; Jawaid, M. Production and modification of cellulose nanofibrillated using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 649- 665, 2014.

Kuboki, T.; Lee, Y.H.; Park, C.B.; Sain, M. Mechanical properties and foaming behavior of cellulose fiber reinforced high-density polyethylene composites. *Polymer Engineering & Science*, v. 49, p. 2179–2188, 2009.

Lu, N.; Oza, S. Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications. *Composites Part B*. V. 44, p. 484–490, 2013.

Ma, J.; Duan, Z.; Xue, C.; Deng, F. Morphology and mechanical properties of EVA/OMMT nanocomposite foams. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 26(4), p. 555-569, 2012.

Marini, J.; Branciforti, M.C.; Lotti, C. Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA/organoclay nanocomposites. *Polymer Advanced Technologies*, v. 21, p. 408-417, 2010.

Matuana, L.M.; Faruk, O.; Diaz, C.A. Cell morphology of extrusion foamed poly(lactic acid) using endothermic chemical foaming agent. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 5947–5954, 2009.

Nema, A.K.; Deshmukh, A.V.; Palanivelu, K.; Sharma, S.K.; and Malik, T. Effect of Exo-

and Endothermic Blowing and Wetting Agents on Morphology, Density and Hardness of Thermoplastic Polyurethanes Foams. *Journal of Cellular Plastics*, v. 44, p. 277–292, 2008.

Oksman, K.; Mathew, A. P.; Bondeson, D.; Kvien, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technologies*, v. 66(15), p. 2776-2784, 2006.

Peng, Y.; Gardner, D.J.; Han, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*, v. 19, p. 91–102, 2012.

Petchwattana, N.; Sirijutaratana, C. Influences of Particle sizes and contents of Chemical Blowing Agents on Foaming Wood Plastic Composite Prepared From Poly(vinyl chloride) and Rice Hull. *Material and Design*, v.32, p. 2844-2850, 2011.

Pracella, M.; Ul Haque, M. M.; Alvarez, V. Compatibilization and Properties of EVA Copolymers Containing Surface-Functionalized Cellulose Microfibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 295(10), p. 949-957, 2010.

Rodrigues-Perez, M.A.; Simoes, R. D.; Roman-Lorza, S.; Alvarez-Lainez, M.; Montoya-Mesa, C.; Constantino, C. J. L.; de Saja, S. A. Foaming of EVA/starch blends: Characterization of the structure, physical properties, and biodegradability. *Polymer Engineering and Science*, v. 52, p. 62-70, 2012.

Rabello, M. *Aditivaco de Polmeos*. Ed. Artliber, So Paulo / SP, 2000.

Reyes-Labarta, J. A.; Olaya, M. M.; Marcilla, A. DSC Study of Transitions Involved in Thermal Treatment of Foamable Mixtures of PE and EVA Copolymer with Azodicarbonamide, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, p. 2015-2025, 2006.

Ribeiro, T.H.; Rubio, J.; Smith, R.W. A Dried Hydrophobic Aquaphyte as an Oil Filter for Oil/Water Emulsions. *Spill Science & Technolgy Bulletin*, 8(5-6), 483-489, 2003.

Rodrigues-Perez, M. A.; Velasco, J. I.; Arencn, D.; Almanza, O.; de Saja, J. A. Mechanical characterization of closed-cell polyolefin foams. *Journal of Applied Polymer*

Science, v.75, p. 156-166, 2000.

Rodriguez-Perez, M.A.; Rodriguez-Llorente, S.; Saja, J.A. Dynamic Mechanical Properties of Polyolefin Foams Studied by DMA Techniques. *Polymer Engineering and Science*, v. 37, p. 959-965, 1997.

Sefadi, J. S.; Luyt, A. S. Morphology and properties of EVA/empty fruit bunch composites. *Journal of Thermoplastic Composites Materials*, v. 27(2), p. 895-914, 2012.

Shan, C.W.; Izwana, M.I.; Ghazali, M.I. Study of Flexible Polyurethane Foams Reinforced with Coir Fibres and Tyre Particles. *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, v. 2(2), 2012.

Silviya, E.K.; Unnikrishnan, G.; Varghese, S.; Guthrie, J.T. Surfactant effects on poly(ethylene-co-vinyl acetate)/cellulose composites. *Composites: Part B*, v, 47, p. 137–144, 2013.

Siqueira, A.S.; Soares, B.G. O efeito de EPDM Modificado com Grupos Mercapto ou Tioacetato na Cinética de Vulcanização de Misturas de NR/EPDM. *Revista Polímeros: Ciência e tecnologia*, 16, 299-304, 2006.

Stenstad, P.; Andresen, M.; Tanem, B. S.; Stenius. P. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, v. 15, p. 35–45, 2008.

Sun, X.-F.; Sun, R.; Sun, J.-X. Acetylation of Rice Straw with or without Catalysts and Its Characterization as a Natural Sorbent in Oil Spill Cleanup. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, v. 50, p. 6428–6433, 2002.

Trone, J.L. *Thermoplastics Foams*, Ed. Publishing company Sherwood, Ohio, 1996.

Vilar, W (2004). *Química e Tecnologia dos Poliuretanos* (Rio de Janeiro). Disponível em www.poliuretanos.com.br

Zimmermann MVG, Turella TC, Santana RMC, Zattera, AJ. The Influence of Wood Flour Particle Size and Content on the Rheological, Physical, Mechanical and Morphological

Properties of EVA/Wood Cellular Composites. *Materials and Design*, v. 51, p. 660-666, 2014.

Zimmermann MVG, Turella TC, Santana RMC, Zattera, AJ. Comparative study between poly(ethylene-co-vinyl acetate) - EVA expanded composites filled with banana fiber and wood flour. *Materials Research*, v. 17, p. 1535-1544, 2014.

Zimmermann, M.V.G.; Macedo, V. de; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C. Influence of Chemical Treatments on Cellulose Fibers for Use as Reinforcements in Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Composites. *Polymer Composites*, v. 37, p.1991–2000, 2016.

7. Capítulo III

Espumas de Poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA Reforçadas com Nanofibras longas e Curtas de Celulose e Expandido com CO₂ Supercrítico

7.1 Introdução

O desenvolvimento de espumas poliméricas baseia-se na incorporação de um agente expensor (ou agente espumante) em uma matriz polimérica. Este agente expensor pode ser de natureza física, geralmente constituído de líquidos de baixo ponto de ebulição que volatilizam durante o processamento; ou químico, que são substâncias químicas sólidas que se decompõem com o aumento da temperatura gerando gases como o nitrogênio (N₂) e o dióxido carbônico (CO₂) [Rabello, 2000; Li, 2003; Bledzki, 2006a; 2006b].

No uso de agentes físicos de expansão, não ocorre uma alteração química do material, somente mudança de estado, sendo que a natureza final do agente de expansão deve estar na forma gasosa, para promover a formação das bolhas de ar dentro da matriz polimérica. A mudança de fase de um agente físico de expansão pode ocorrer tanto pela volatilização de um líquido, como pela descompressão para pressão atmosférica de um gás comprimido [Eaves, 2004].

Nos últimos anos, indústrias de processamento de espumas poliméricas sofrem sérias pressões regulatórias, ambientais e econômicas devido ao uso de agentes de expansão nocivos ao meio ambiente, como no caso dos clorofluorcarbonetos (CFCs), banidos deste setor. Atribui-se como características de um agente de expansão físico ideal, os seguintes fatores: ser ambientalmente aceitável, não inflamável, adequadamente solúvel, estável durante o processo, baixa toxicidade, baixa volatilidade, baixa condutividade térmica de vapor, baixa massa molar e de baixo custo [Klempner, 1991].

Nos últimos anos, o uso de fluidos supercríticos para produção de espumas poliméricas tem ganhado grande destaque, principalmente utilizando o dióxido de

carbono (CO_2), como o agente físico de expansão para a produção de espumas poliméricas.

Um fluido supercrítico é definido como uma substância na qual a pressão e a temperatura do material estão acima do ponto crítico, no qual não existe mais distinção entre as fases líquida e gasosa, conforme exemplificado na Figura 41. Em geral, o uso de fluidos supercríticos oferece vantagens em relação aos expansores físicos convencionais, como maior solubilidade devido a sua difusividade ser semelhante a um gás, a densidade semelhante a um líquido, baixa viscosidade e tensão superficial [Sauceau, 2007].

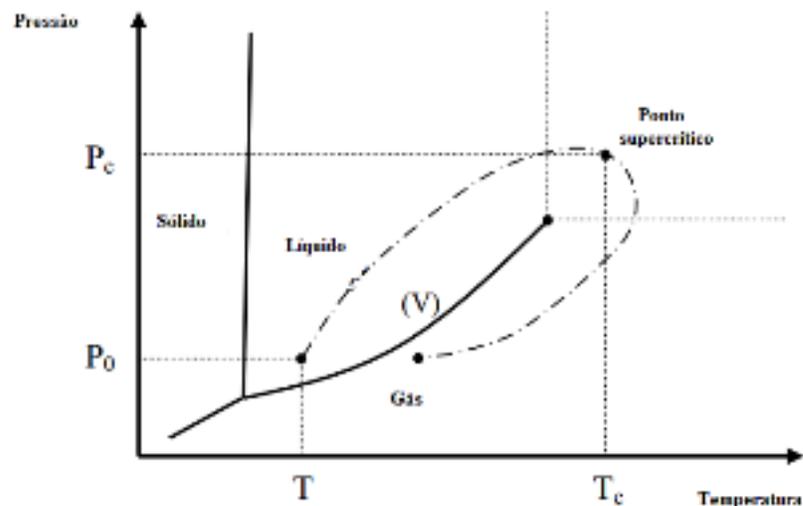


Figura 41: Diagrama de fases do CO_2 .

A principal vantagem no uso do CO_2 está na baixa pressão e temperatura para atingir o ponto crítico se comparado a outros materiais. A condição supercrítica do CO_2 é possível através da compressão (pressão crítica = 75 bar) e aquecimento do CO_2 (temperatura crítica = 31°C). Após a decompressão até a pressão atmosférica, o CO_2 é liberado na fase gasosa, sem qualquer condensação.

Outras vantagens no uso do CO_2 , no estado supercrítico, para uso como agente expansor em espumas poliméricas, estão no fato de ser um material atóxico, de alta solubilidade na maioria dos polímeros com grande variação da capacidade de solubilização conforme condições de processo, boa difusibilidade, baixo custo e capacidade de reciclagem do solvente (CO_2) para posterior reutilização [Jacobs, 2004].

Além disso, a baixa temperatura crítica de dióxido de carbono permite uma separação fácil e completa do polímero, sem a ocorrência de uma transição de vapor-líquido, durante a expansão, o que pode resultar na contração das células da espuma [Jacobs, 2004]. A transição de vapor-líquido durante a expansão promove a contração da célula pela condensação do fluido, que no resfriamento gera vácuo no interior da célula, impedido seu crescimento, e deformando sua estrutura [Risvi, 2003]

Vários métodos de expansão de espumas poliméricas estão sendo desenvolvidos com o uso de fluidos supercríticos, e entre eles destacam-se a extrusão [Sauceau, 2007] e o uso de autoclaves [Jacobs, 2004]. Na expansão por batelada, utilizando autoclaves, o polímero é saturado com um gás (usualmente CO₂), e em seguida, o sistema é levado para o estado supersaturado (condição supercrítica do gás) com temperatura e pressão constante. Após, pela redução da pressão (pressão induzida por separação de fases) ou pelo aumento da temperatura (temperatura de separação de fases induzida) ocorre a nucleação e o crescimento das células e poros dentro da matriz do polímero [Tsvintzelis, 2007; Mori, 2009].

Com o advento do uso de fluidos supercríticos no desenvolvimento de espuma poliméricas é possível a obtenção de uma grande gama de estruturas celulares nas espumas, destacando-se principalmente a produção de polímeros microcelulares. Tais estruturas consistem em espumas com poros de diâmetro menor do que 10 µm e densidade de células maior do que 10⁹ células por cm³ [Tsvintzelis, 2007]. Pelo pequeno tamanho das células presentes na estrutura da espuma microcelular, suas propriedades mecânicas muitas vezes se assemelham ao polímero compacto, não expandido, com a vantagem de ser um material com densidade reduzida.

Além disso, a formação de espumas poliméricas com fluidos supercríticos apresenta uma grande vantagem no processamento de polímeros para aplicações biomédicas, como por exemplo *scaffolds* [Zhu, 2008]. Neste processo, não há necessidade de utilização de solventes orgânicos e compostos químicos prejudiciais ou tóxicos a organismos, onde na maioria dos casos não são facilmente removidos do produto final, sendo necessárias várias etapas de esterilização do material [Tsvintzelis, 2007].

Baseado nesta linha de estudo, Jacobs et al.(2004) investigaram a expansão de

EVA com dióxido de carbono supercrítico, observando os efeitos da variação da pressão e temperatura na morfologia das espumas, assim como a taxa de liberação do CO₂ do sistema (descompressão) e observaram que estes parâmetros têm grande influência no tamanho das células produzidas, e com isto, possibilitando a formação de uma grande gama de espumas com diferentes propriedades.

Vários estudos reportam as vantagens no uso de nanocargas em compósitos expandidos ou espumas poliméricas reforçadas e expandidos com fluídos supercríticos [Mori, 2007; Chen, 2010; Ema, 2006; Antunes, 2013]. O desenvolvimento de espumas com nanocompósitos é uma das mais recentes tecnologias evolutivas das espumas poliméricas. As espumas de nanocompósitos oferecem um potencial atraente para a diversificação e aplicação de materiais poliméricos convencionais. O fato das nanocargas induzirem uma alta nucleação heterogênea das células permite a modificação da morfologia das células da espuma com baixos teores de cargas e produção de células de tamanhos diversificados, com variação de tamanhos de células de micro a nanométricas [Mori, 2009].

Na produção de espumas poliméricas utilizando como agente de expansão fluídos supercríticos, vários parâmetros podem influenciar na morfologia final da espuma. Entre os principais fatores que estão associados destacam-se a viscosidade do polímero, temperatura de transição do polímero (temperatura de transição vítrea e fusão), variáveis de processamento como pressão e temperatura, o tempo de exposição da amostra ao fluído supercrítico, a taxa de despressurização (tempo para retirada do fluído supercrítico do sistema) bem como a presença de cargas [Mori, 2009].

7.2 Materiais e Métodos

7.2.1 Materiais

Poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA, grade EVATENO 3019 PE, fornecido pela Braskem S.A. De acordo com o fabricante, o polímero possui teor de acetato de vinila de 19%, massa específica de 0.940 g.cm⁻³, *Melt Flow Rate* (MFR) (190°C/2.16 Kg) de 2.5 g.10 min⁻¹ e temperatura de amolecimento de 86°C.

As fibras longas de celulose (FLC) foram fornecidas pela Celulose Riograndense

S.A (Brasil/RS). A celulose branqueada é oriunda de madeira de eucalipto e comercializada na forma de placas prensadas de 1 mm de espessura; A celulose microcristalina (MCC), de fibras curtas, (cod. S3504), grade Sigmacell 20 μm , foi fornecida pela Sigma Aldrich S.A.

7.2.2 Métodos

A moagem nanofibrilar de ambas as celuloses (FLC e MCC) foi realizada utilizando um moinho de rebolos, Masscolloider Masuko Sangyo, modelo MKCA6 – 2J. A moagem da FLC foi realizada em uma solução com água e 3% de celulose. O equipamento foi acoplado a uma bomba de recirculação e o tempo de moagem foi de 4 horas com velocidade de operação do moinho de 1500 rpm. O produto obtido da moagem foi uma suspensão com nanofibras longas de celulose (NLC). A moagem da MCC foi realizada em uma suspensão com água e 3% de celulose. O equipamento foi acoplado a uma bomba de recirculação e o tempo de moagem foi de 4 horas, com velocidade de 2000 rpm, tendo como produto da moagem foi uma suspensão com nanofibras curtas de celulose (NCC).

Após a moagem, as suspensões de NCC e NLC foram centrifugadas utilizando uma centrífuga Novatecnica, modelo NT820, com velocidade de 5000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante foi retirado do sistema e a relação sólido/água foi mensurado e estabilizado uma relação de sólidos para todas as amostras de aproximadamente 20% para a NCC e 10% para a NLC.

A Figura 42 apresenta as micrografias obtidas por TEM, das NCC e NLC, no qual observa-se que em ambas as amostras, o diâmetro das fibras está em escala nanométrica.

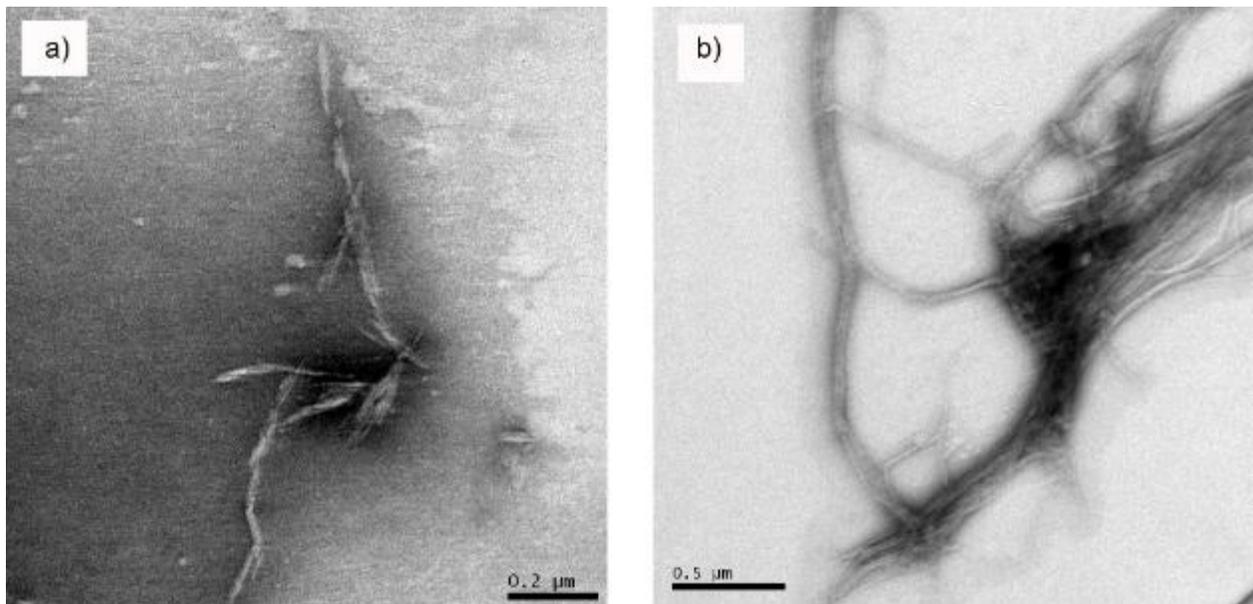


Figura 42: Microscopia obtida por TEM das fibras de celulose após moagem (a) NCC e (b) NLC.

O processo de incorporação da suspensão de nanofibras de celulose (fibras curtas e longas) foi realizado em uma câmara de mistura fechada (reômetro de torque), na temperatura de 120°C, com velocidade dos rotores de 100 rpm por um tempo de 600 s. O método utilizado para incorporação da celulose foi semelhante ao adotado no Capítulo II, onde a suspensão celulose e aditivos foi adicionada gota a gota ao EVA nas concentrações de 1, 2 e 3%. Os teores de aditivos adicionados para facilitar a dispersão das nanofibras de celulose, para 50 g de EVA foram, para cada amostra: 1g de óleo Olvex 51, 1g de n-heptano e 1 g de silicone Niaux L-595. Este teor foi mantido fixo independente do teor de celulose adicionada ao polímero. O material, após a mistura, foi prensado em placas de 3 mm, utilizando uma prensa térmica SCHULZ, a 120°C por 1 minuto. As placas foram acondicionadas em uma estufa térmica com vácuo a 60°C por 24 horas para migração e remoção do excesso de óleo/aditivos da superfície do polímero.

O processo de expansão das espumas de EVA foi realizado utilizando como agente expensor o CO₂ na condição supercrítica. A expansão foi realizada em um equipamento da Supercritical Fluids Technologies SFT, modelo SFE 150 (Figura 43), com vaso de pressão de 1 L. Foi utilizado um redutor de volume no vaso de pressão,

para diminuir o volume para 200 cm^3 . As condições de expansão de temperatura e pressão foram variadas, enquanto o tempo de permanência do corpo de prova no vaso pressurizado foi mantido fixo em 2 horas. O tempo de despressurização do sistema foi mantido fixo em 3 minutos.

A Figura 44 apresenta a imagem fotográfica da pré-forma utilizada e a respectiva espuma de EVA, produzida na condição de pressão = 2400 psi; temperatura = 80°C .

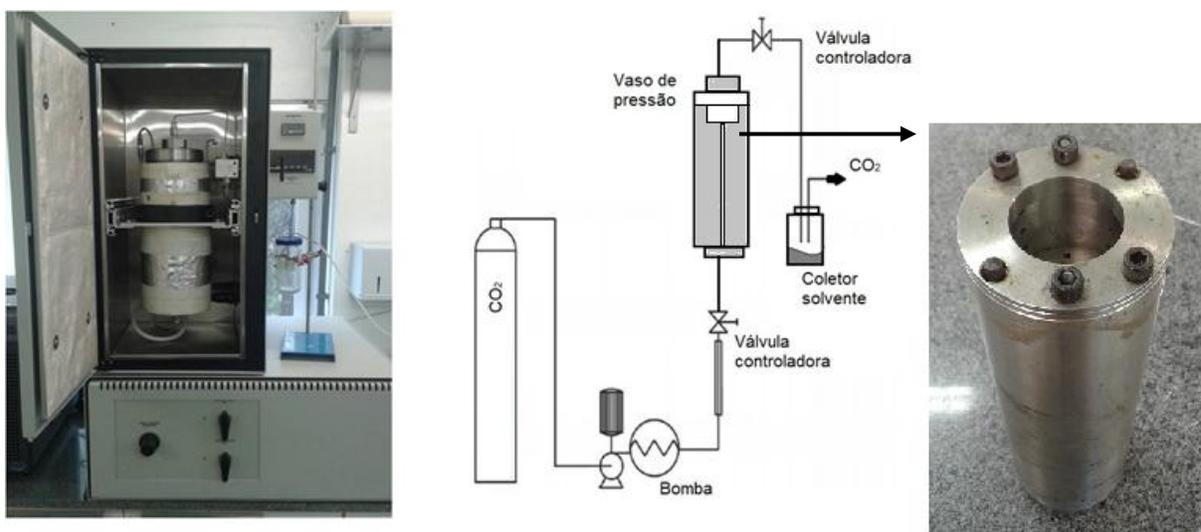


Figura 43: Equipamento utilizado para expansão das espumas de EVA e redutor de volume.



Figura 44: Pré-forma e espuma de EVA expandida com CO_2 supercrítico.

7.3 Caracterizações

A celulose, após a desfibrilação mecânica, foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um equipamento Jeol Jem 2010. Foi utilizado como contrastante o acetato de uranila e para a análise foi empregado uma tensão de voltagem de 120 kV.

As propriedades reológicas no estado fundido dos compósitos de EVA com celulose foram avaliadas por reometria capilar, utilizando um equipamento Instron, modelo 4204, segundo a norma ASTM D3835-93. As viscosidades das misturas foram avaliadas nas taxas de cisalhamento de 100 a 3000 s⁻¹, utilizando um capilar de D = 1 mm e L = 20 mm, na temperatura de 120°C. Utilizou-se a correção de Rabinowitsch para ajustar o desvio do comportamento Newtoniano.

O ensaio dinâmico mecânico (DMA) foi realizado nos compósitos de EVA com celulose, antes da expansão, em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA T800, pelo método de *dual cantilever*, com taxa de aquecimento de 3°C/min, na faixa de temperatura de -60 a 60°C, frequência de 1 Hz e amplitude de deformação 0,1%.

A densidade aparente das espumas de EVA foi calculada pela relação da massa (g) e volume (cm³). O método foi realizado de acordo com a norma ASTM D1622-08. Foi realizado as medidas em 5 amostras para cada formulação, em diferentes partes da placa expandida.

A morfologia das espumas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Tescan, modelo Mira3. Todas as amostras foram previamente revestidas com ouro. A área de observação das amostras foi no sentido horizontal, em sentido oposto ao crescimento da espuma (espessura). O software utilizado para mensuramento do tamanho das células foi o ImageJ. O tamanho das células foi calculado baseado no tamanho de Ferret, que considera o tamanho máximo e mínimo de cada célula, conforme apresentado na Figura 45.

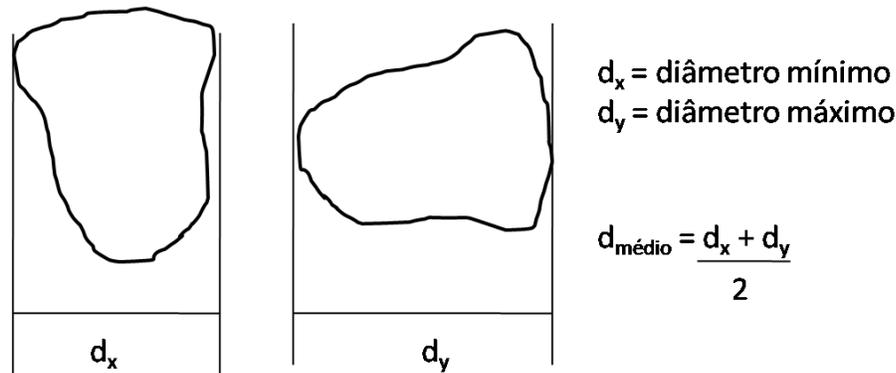


Figura 45: Avaliação do tamanho de célula pela equação de Feret.

A porosidade das espumas (V_f) foi determinada pela diferença das densidades da espuma com o a matriz polimérica sólida, e avaliados de acordo com a Equação 7 [Petchwattana, 2011; Matuana, 2009].

$$V_f = \left(1 - \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right) \right) \times 100 \quad (7)$$

Sendo: V_f o teor de vazios (%), ρ_f é a densidade da espuma (g.cm^{-3}), ρ_p é a densidade do polímero não expandido (g.cm^{-3}).

7.4 Resultados e Discussões

7.4.1 Caracterização dos nanocompósitos de EVA com celulose (NCC e NLC).

A Figura 46 apresenta as propriedades reológicas no estado fundido, a 120°C , do EVA reforçado com NCC e NLC. Observa-se que não houve significativa alteração nas propriedades reológicas com a inserção das nanofibras de celulose, ou seja, não houve significativas alterações na viscosidade do polímero no estado fundido, parâmetro que pode afetar diretamente a capacidade de expansão das espumas. Pela Figura 46 observa-se que, somente a baixas taxas de cisalhamento, as amostras nanoestruturadas com celulose, apresentaram um leve decréscimo em relação ao EVA

puro, mais evidente na amostra reforçada com NCC. Este decréscimo pode ser decorrente das fibras de celulose atuarem como lubrificantes das cadeias poliméricas, o que impacta em uma leve redução da viscosidade da matriz polimérica.

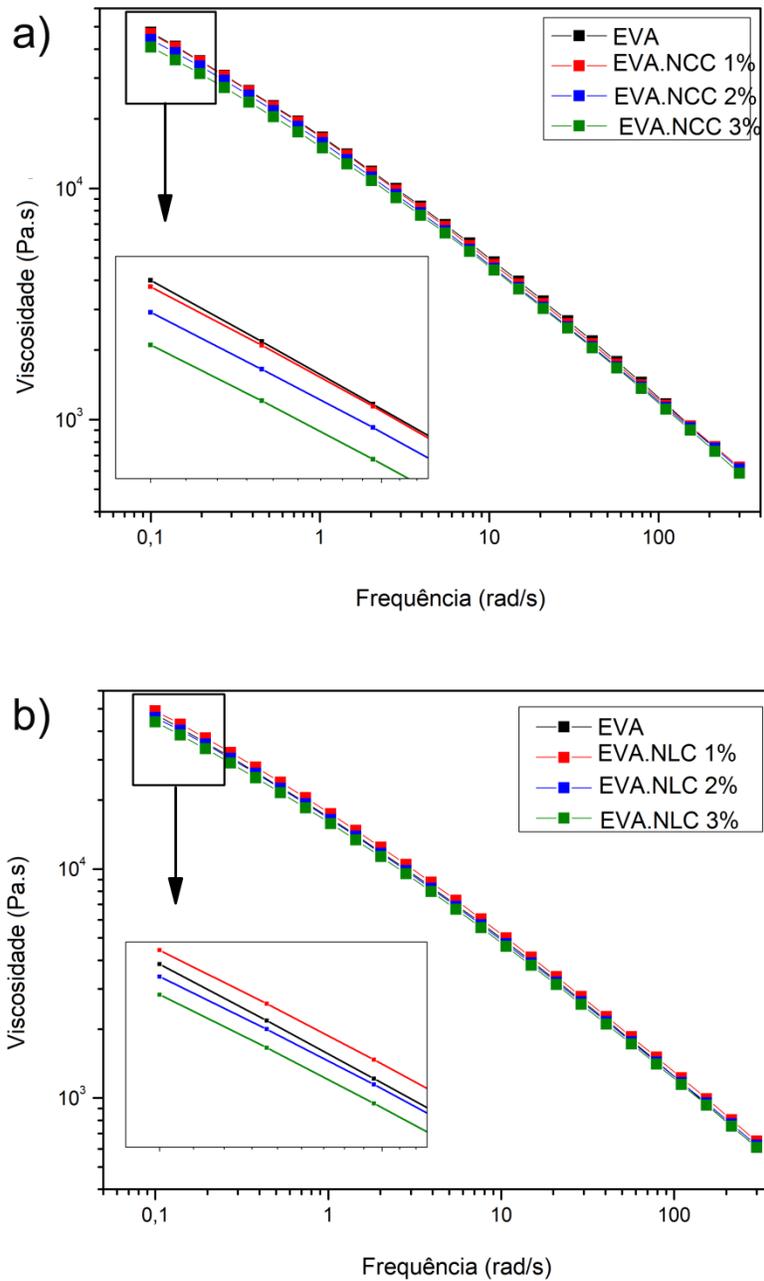


Figura 46: Propriedades reológicas dos compostos de EVA com diferentes teores de celulose.

A Figura 47 apresenta as curvas obtidas por DMA dos compósitos (não expandidos) de EVA com nanofibras longas e curtas de celulose. Pelo gráfico de Tan delta, é possível observar que o EVA possui dois eventos distintos de relaxação, sendo o primeiro próximo a -5°C e atribuído a relaxação- β de 3 ou 4 grupos CH_2 da fase amorfa da fração do polietileno e segundo próximo a 25°C , é a relaxação- α , atribuído aos grupos laterais do acetato de vinila. Segundo Sefadi & Luyt (2012), a primeira relaxação- α é decorrente do movimento dos segmentos de cadeia de três ou quatro grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) é associada como a transição vítrea do material (T_g). Abaixo da T_g , os segmentos das cadeias moleculares são congelados, e o amortecimento é baixo, conseqüentemente pouca energia é armazenada nas deformações elásticas. Na região borrachosa, o amortecimento é mais elevado em comparação com o estado vítreo porque os segmentos moleculares são livres para se movimentarem, o que resulta na diminuição da rigidez, e o excesso de energia é dissipada na forma de calor. A segunda relaxação- α pode estar relacionada com o movimento das regiões amorfas dentro da fase cristalina, ou seja, a reorientação das regiões de defeito entre os cristais, ou também atribuído como reflexo do relaxamento das cadeias flexíveis dos grupos acetato de vinila presentes nas cadeias de copolímero de EVA [Sefadi, 2012].

É observado pelo módulo de armazenamento, que na região vítrea, os compósitos apresentaram maior resposta mecânica quando comparado ao EVA, principalmente nos compósitos produzidos com 1% de NLC. Cabe ressaltar que a baixas temperaturas, os compósitos EVA/NCC apresentaram menores valores de módulo de armazenamento do que os compósitos EVA/NLC, e essa diferença diminui na temperatura de uso (de 0°C a 30°C). Pelo módulo de perda, é possível detectar uma leve diminuição na temperatura de transição do material com a presença das cargas, assim como o aumento da dissipação viscosa dos compósitos quando comparado à espuma matriz de EVA.

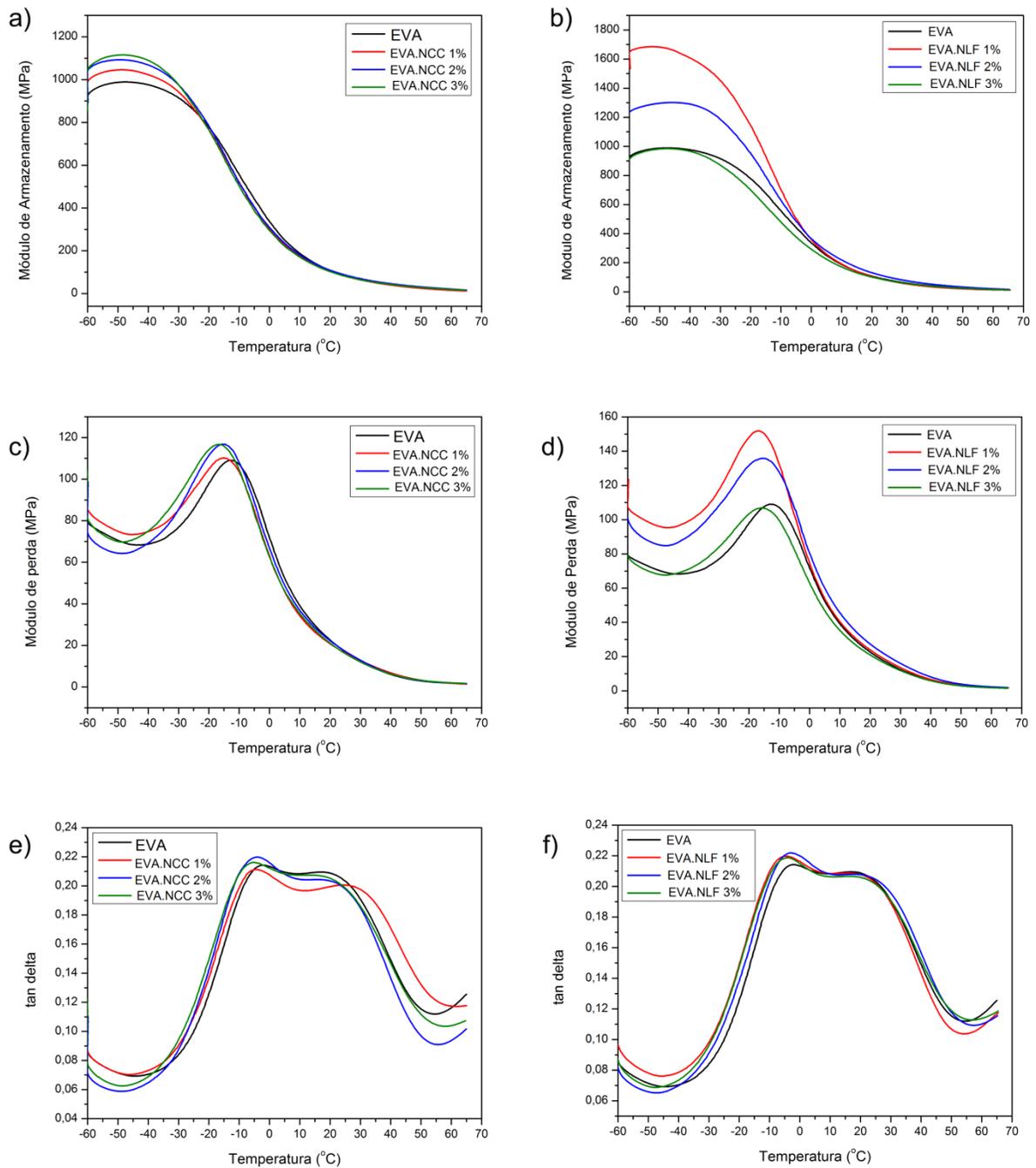


Figura 47: Propriedades dinâmico-mecânicas do EVA e dos nanocompósitos de EVA com celulose antes da expansão.

7.4.2 Caracterização das espumas de EVA produzidas em diferentes condições de processamento.

Primeiramente, foi avaliada a influência da temperatura na expansão do EVA puro, utilizando CO₂ supercrítico. No processamento de espumas de EVA, apenas a temperatura de fusão é de interesse durante o processo, pois a temperatura de transição vítrea está muito abaixo da temperatura de processamento [Jacobs, 2004].

A Figura 48 e a Tabela 6 apresentam as micrografias obtidas por MEV, apresentando as variações das morfologias das espumas de EVA puro, e as características das espumas de EVA produzidas com variações de temperatura de 40, 80 e 120°C, com pressão constante (2400 psi). Observa-se que com o aumento da temperatura do sistema, maior é a tendência de formação de células maiores. Segundo Tzivintzelis et al., (2007), quando a saturação da espuma com CO₂ ocorre em temperaturas mais elevadas, a difusividade do CO₂ também é aumentada, tornando o crescimento celular mais acentuado. Além disso, o intervalo entre a pressão de saturação e de solidificação é aumentada, resultando em períodos mais longos de exposição da amostra a alta temperatura, resultando na formação de células maiores e espumas com densidade geralmente reduzida. Com o aumento da temperatura também ocorre a diminuição da viscosidade da matriz polimérica e conseqüentemente a diminuição da resistência do polímero fundido suportar a ação dos gases. Com a diminuição da viscosidade, existe uma maior propensão de ocorrer a coalescência de células, com formação de células maiores e em alguns casos deterioradas ou com poros (células abertas) [Jacobs, 2004].

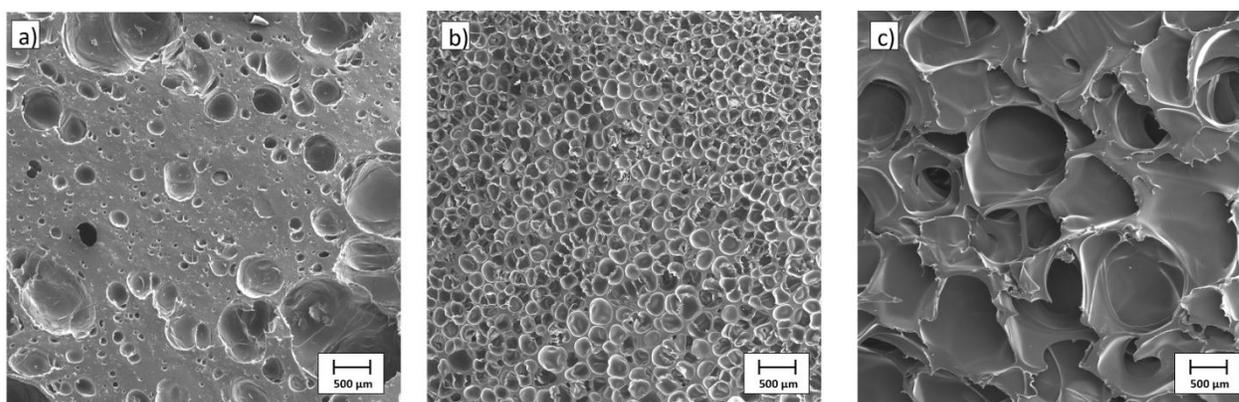


Figura 48: Micrografias obtidas por MEV das espumas de EVA, produzidas com pressão constante (2400 psi) e variação de temperatura (a) 40°C; (b) 80°C e (c) 120°C.

Tabela 6: Características das espumas de EVA produzidas em diferentes condições de temperatura (40, 60 e 120°C) e pressão constante (2400 psi).

Temperatura em que a espuma foi produzida (°C)	Densidade da espuma (g/cm³)	Porosidade (%)	Tamanho média das células (µm)	Número de célula por micrografia
40	0,545 ± 0,060	42,5	162 ± 125	82
80	0,190 ± 0,011	79,7	222 ± 69	246
120	0,210 ± 0,010	77,0	548 ± 182	22

A influência da temperatura sobre a morfologia da espuma é relativamente complexo, uma vez que a variação da temperatura tem influência direta no nível de difusividade do gás para dentro do polímero, na velocidade de nucleação e na viscosidade do polímero [Jabos, 2004]. Nas espumas produzidas com temperatura de 120°C, pode-se observar uma deformação acentuada das células, com possível coalescência e abertura de poros, em função deste processo ser realizado a temperaturas acima da temperatura de fusão do EVA, que segundo fabricante do material é 86°C. Nesta situação, o controle da reprodutibilidade da geometria das espumas produzidas é muito difícil em função da instabilidade da matriz polimérica nesta temperatura. Nas espumas produzidas na temperatura de 40°C, observa-se a

formação de menor quantidade de células por unidade de área em relação às demais espumas. No processamento de espumas utilizando polímeros semi-cristalinos (como no caso do copolímero de EVA com 18% de acetato de vinila), a difusividade do gás ocorre preferencialmente e primeiramente nas regiões amorfa do polímero, e nesta amostra, como a temperatura de processamento está abaixo da temperatura de fusão, a nucleação das células ocorrerá nos segmentos amorfos. Já a espuma produzida na temperatura de 80°C observa-se a formação de uma estrutura celular de tamanho homogêneo, com tamanho médio de células de 100 a 200 μm , sendo atribuído para este experimental como a temperatura ideal para esta amostra.

Para melhor compreensão das propriedades térmicas do EVA, na Figura 49 são apresentados os termogramas de DSC do EVA e dos compósitos de EVA com NCC. O evento de fusão do EVA inicia-se a 77°C, tem a máxima intensidade (T_m) a 90°C e o final do evento próximo à 97°C. Durante o resfriamento, observa-se que a cristalização do polímero ocorre na faixa de temperatura de 70 a 57°C. A cristalinidade do EVA puro é 10.6 %.

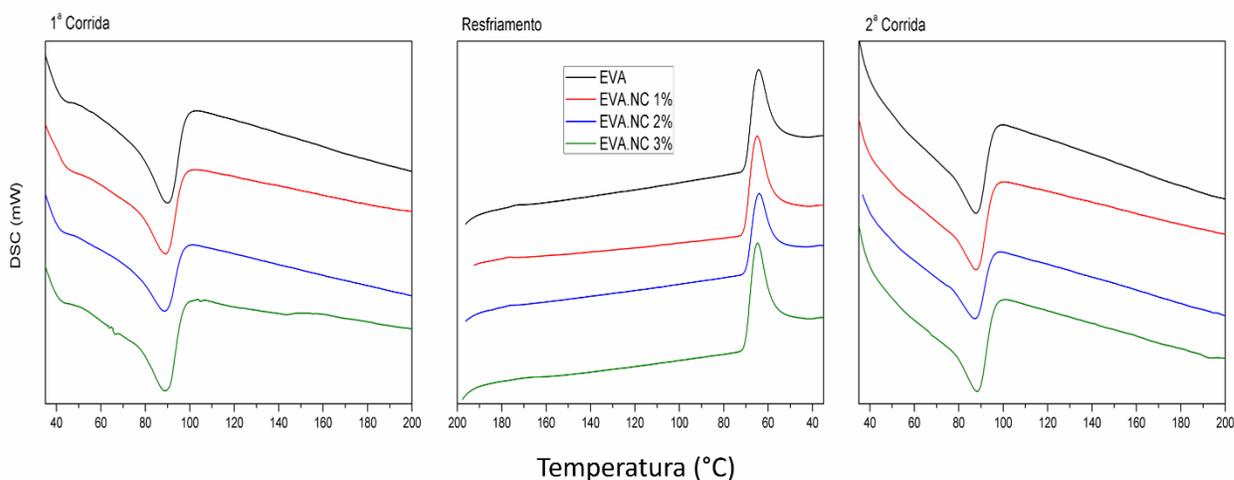


Figura 49: Termogramas de DSC do EVA e dos compósitos de EVA com NC.

Segundo Xu et al. (2007), é muito mais difícil controlar a estrutura celular de uma espuma de um polímero semicristalino em relação a um polímero completamente amorfo. Os gases não se dissolvem nas regiões cristalinas e na solução de polímero /

gás formado durante o processo costuma não ser uniforme por não ter uma nucleação homogênea nas fases cristalinas e amorfas. Assim, recomenda-se que, para polímeros semicristalinos, estes sejam expandidos preferencialmente em temperaturas próximas ou acima da temperatura de fusão. Outra estratégia para controlar a estabilidade de tamanho de células em polímeros semi-cristalinos está no uso de nanocargas.

Considerando que cargas atuam como pontos de nucleação para células, foi avaliado a influência do tipo de nanocelulose (fibras longas e curtas), bem como a variação da concentração desta carga nas espumas de EVA.

A Figura 50 apresenta as micrografias obtidas por MEV da morfologia das espumas de EVA com a inserção de fibras curtas de celulose, com temperatura e pressão constante, de respectivamente 80°C e 2400 psi, enquanto a Figura 51 apresenta as espumas produzidas com as fibras longas. A Tabela 7 apresenta as características das respectivas espumas.

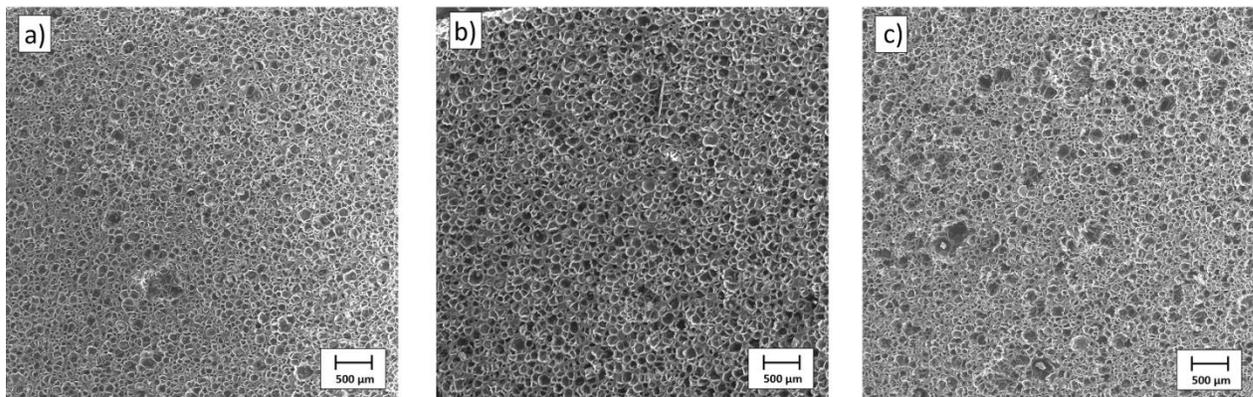


Figura 50: Microscopia obtida por MEV das espumas de EVA com pressão constante (2400 psi); temperatura constante (80°C) e variação do teor de NCC: (a) 1%; (b) 2% e (c) 3%.

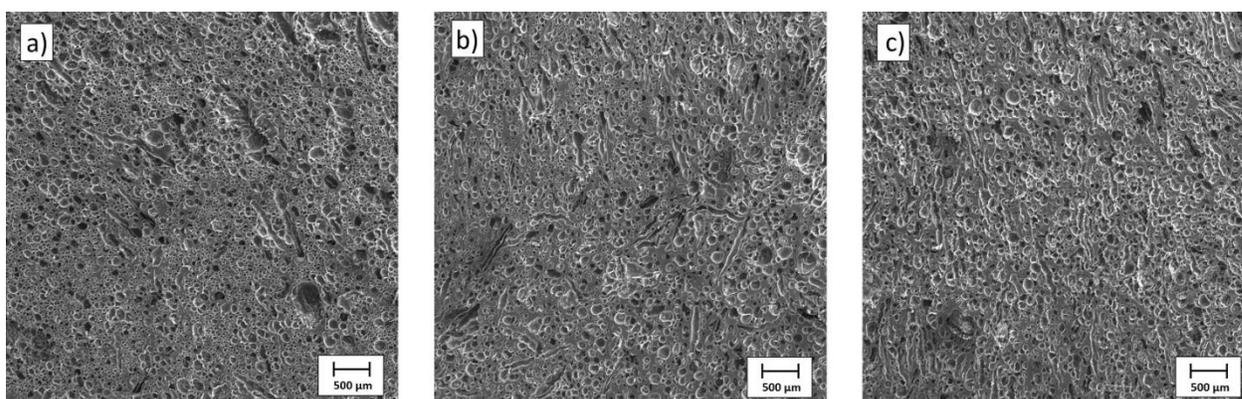


Figura 51: Microscopia obtida por MEV das espumas de EVA com pressão constante (2400 psi); temperatura constante (80°C) e variação do teor de NLC: (a) 1% ; (b) 2% e (c) 3%.

Tabela 7: Características das espumas de EVA reforçadas com NCC e NLC, produzidas com temperatura constante (80°C) e pressão constante (2400 psi).

Amostra	Densidade da espuma (g/cm³)	Porosidade (%)	Tamanho média das células (µm)	Número de célula por micrografia
EVA / NCC1	0,168 ± 0,009	82,0	109 ± 25	1086
EVA / NCC 2	0,174 ± 0,005	81,0	96 ± 20	954
EVA / NCC 3	0,200 ± 0,002	78,0	156 ± 73	836
EVA / NLC 1	0,264 ± 0,017	71,9	80 ± 50	912
EVA / NLC 2	0,297 ± 0,020	68,4	98 ± 47	948
EVA / NLC 3	0,318 ± 0,020	66,0	175 ± 94	567

Pela Figura 50, é possível observar uma análise morfológica similar às espumas produzidas no Capítulo II, com a tendência de formação de uma espuma bimodal com o aumento do teor de fibras curtas, em função da aglomeração das fibras. Quando comparado a Figura 49 (EVA sem carga), a adição de NCC promove uma diminuição no tamanho das células em todas as amostras.

Pela Figura 51, observa-se a formação nítida de células que são formadas no contorno das fibras longas de celulose, promovendo a formação de uma grande

quantidade de células não esféricas. Este fenômeno pode ser melhor visualizado na Figura 52.

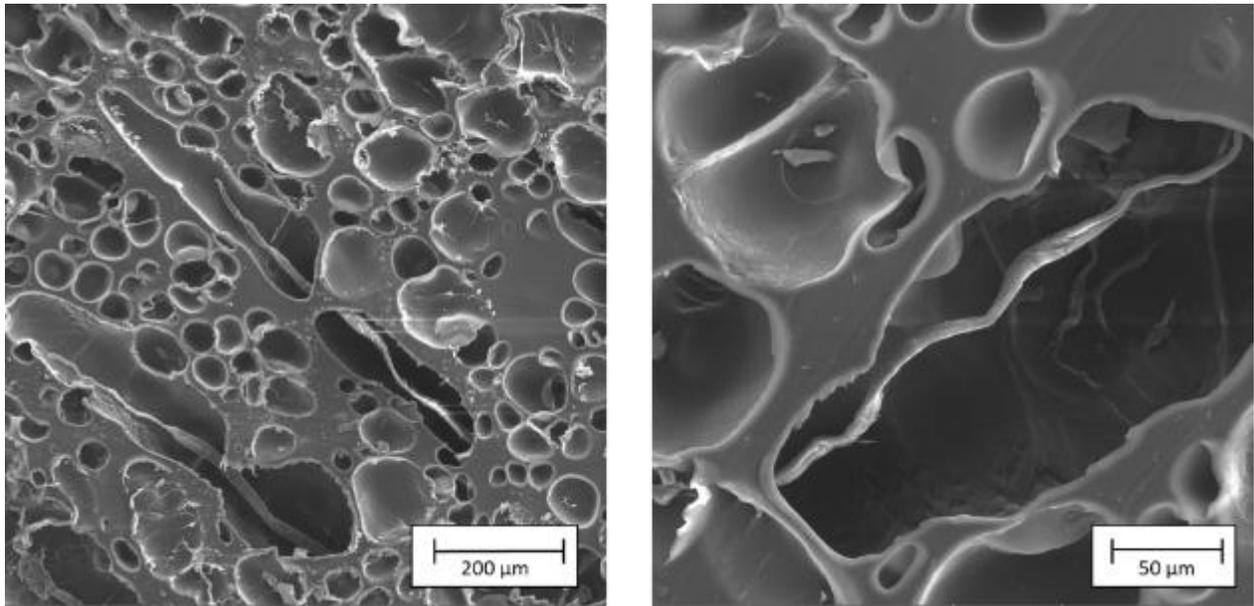


Figura 52: Micrografia obtida por MEV das espumas de EVA reforçadas com fibras longas de celulose.

Outra variável de grande influência na modificação da morfologia das células em espumas poliméricas produzidas com fluídos supercríticos é a pressão utilizada no sistema. Na Figura 53 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV das espumas de EVA reforçadas com 1% de NCC, produzidas com temperatura constante (80°C) e variação de pressão de processamento. Na Tabela 8 são apresentados os dados das características físicas e morfológicas das espumas. É possível observar uma tendência de diminuição do tamanho das células com o aumento da pressão e concomitante a este aumento e uma tendência de formação de espuma com células bimodal (com dois tamanhos de células) com o aumento da pressão. Segundo Jacobs et al. (2004), a crescente saturação do sistema por CO₂, leva a célula ao colapso, formando células de diferentes tamanhos.

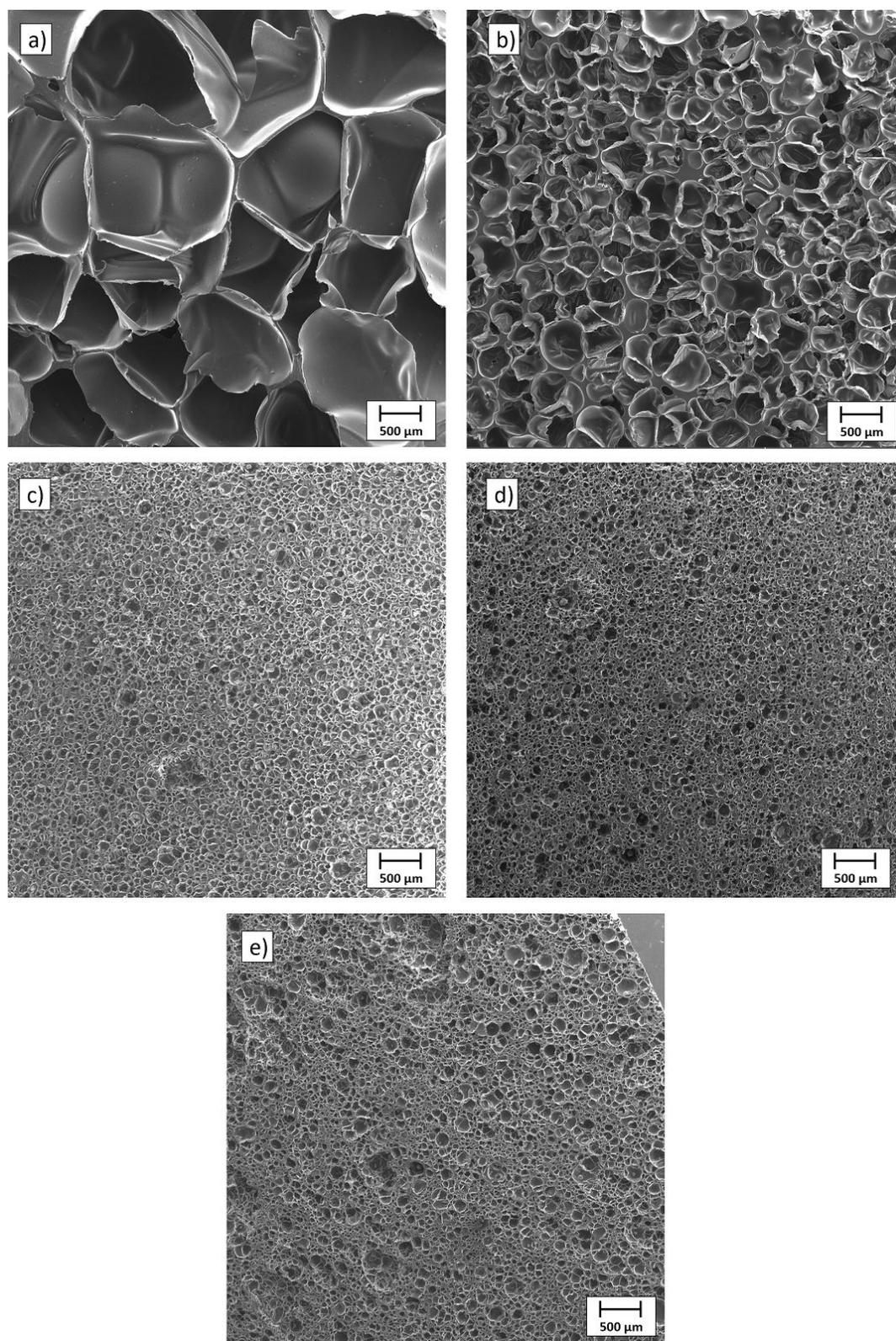


Figura 53: Microscopia obtida por MEV das espumas de EVA / NCC1% com variação de pressão durante o processo de expansão: (a) 1200; (b) 1800; (c) 2400; (d) 3000 e (e) 3600 psi.

Tabela 8: Características das espumas de EVA, reforçadas com NCC 1%, produzidas com temperatura constante (70°C) e variação de pressão.

Pressão que a espuma foi produzida (psi)	Densidade da espuma (g/cm³)	Porosidade (%)	Tamanho médio das células (µm)	Número de célula por micrografia
1200	0,054 ± 0,006	94,2	1078 ± 230	21
1800	0,139 ± 0,009	85,2	334 ± 52	193
2400	0,168 ± 0,009	82,1	109 ± 47	1086
3000	0,190 ± 0,011	79,7	147 ± 52	988
3600	0,210 ± 0,010	77,0	180 ± 85	773

Na teoria clássica da nucleação de células em espumas poliméricas, a taxa de nucleação, ou seja, o número de células criadas por unidade de tempo e volume, pode ser expressa em função da barreira da energia livre de Gibbs para a formação de um núcleo para a formação de uma célula. A teoria sugere que a barreira de energia e a tensão interfacial diminuem com o aumento da pressão de supersaturação. Assim, com o aumento da pressão, a taxa de nucleação aumenta e uma maior quantidade de células é formada. Deste modo, controlando a quantidade de CO₂ supercrítico durante o processamento da espuma, é possível modificar a densidade de células e do tamanho das células na espuma [Han, 1990; Sautreau, 2007].

7.4 Conclusões Parciais

- O uso de fluídos supercríticos é uma alternativa de grande potencial no desenvolvimento de espumas poliméricas, pois permite, com simples ajustes nas condições de processamento, obter estruturas morfológicas celulares com ampla variação e concomitante a isto, diferentes propriedades podem ser conferidas às espumas produzidas.
- O uso de nanocargas auxilia na formação das células, pois atuam como sítios

heterogêneos para formação e crescimento das células durante a expansão.

- Em geral, utilizando fibras curtas de celulose, foi observado maior homogeneidade do tamanho das células, porém com o aumento do teor, é observado coalescência e deformação da estrutura das células.
- Na utilização de fibras longas de celulose, foi observado um crescimento de células ao longo de todo o contorno de algumas fibras longas de celulose, o que leva a produção de células não esféricas, ou seja, uma grande heterogeneidade no tamanho das células.
- A pressão utilizada no processamento (expansão) também impacta na modificação da estrutura celular: quanto menor a pressão no sistema, maior o tamanho das células e com o aumento da pressão, maior a tendência de formação de espumas com células bimodais.

7.5 Referências

Antunes, M.; Gedler, G.; Velasco, J.I. Multifunctional nanocomposite foams based on polypropylene with carbon nanofillers. *Journal of Cellular Plastics*, v. 49(3), p. 259-279, 2013.

Bledzki, A.K.; Faruk, O. Microcellular Injection Molded Wood Fiber PP Composites: Part I – Effect of Chemical Foaming Agent Content on Cell Morphology and Physico-Mechanical Properties, *Cellular Plastics*, v. 41, p. 63-76, 2006.

Bledzki, A.K.; Faruk, O. Injection Moulded microcellular Wood Fiber-Polypropylene composites, *Composites Part A*, vol. 37, p. 1358-1367, 2006.

Eaves, D. *Handbook of Polymer Foams*, Ed. By David Eaves. Ed., Rapra Technology, UK, Chapter 1, 1-8, 2004.

Ema, Y.; Ikeya, M.; Okamoto, M. Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites. *Polymer*, v. 47(15), p. 5350-5359, 2006.

Goren, K.; Chen, L.; Schadler, L.S.; Ozisik, R. Influence of nanoparticle surface chemistry and size on supercritical carbon dioxide processed nanocomposite foam morphology. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 51(3), p. 420-427, 2010.

Han, J.H., Han, C.D. Bubble nucleation in polymeric liquids. II. Theoretical

considerations, *Journal of Polymer Science Part B*, v. 28, p. 743–761, 1990.

Jacobs, M.A.; Kemmere, M.F.; Keurentjes, J.T.F. Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide. *Polymer* 45 (2004) 7539–7547.

Li, Q., Matuana, L.M. Foam extrusion of high density polyethylene/wood-flour composites using chemical foaming agents. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 88, p. 3139–3150, 2003.

Mori, T.; Hayashi, H.; Okamoto, M.; Yamasaki, S.; Hayami, H. Foam processing of polyethylene ionomers with supercritical CO₂. *Composites: Part A* 40 (2009) 1708–1716

Rabello, M. Aditivação de polímeros. Ed. Artliber, São Paulo/SP, 2000.

Rizvi, G.M.; Park, C.B.; Lin, W.S.; Guo, G.; Iliev, R.P. Expansion Mechanism of Plastic/Wood-flour Composites Foams With Moisture, Dissolved Gaseous Volatiles and Undissolved Bubbles, *Polymer Engineering and Science*, vol. 43, p. 1347-1360, 2003.

Sauceau, M.; Nikitine, C.; Rodier, E.; Fages, J. Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion. *J. of Supercritical Fluids* 43 (2007) 367–373.

Sefadi, J. S.; Luyt, A. S. Morphology and properties of EVA/empty fruit bunch composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 25(7), p. 895-914, 2012.

Tsivintzelis, I.; Angelopoulou, A.G.; Panayiotou, C. Foaming of polymers with supercritical CO₂: An experimental and theoretical study. *Polymer*, v. 48, p. 5928-5939, 2007.

Xu, Z-M.; Jiang, X-L.; Liu, T; Hu, G-H.; Zhao, L.; Zhu, Z-H.; Yuan, W-K. Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 41 (2007) 299–310

Zhu, X.H.; Lee, L.Y.; Jackson, J.S.H.; Tong, Y.W. haracterization of porous poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) sponges fabricated by supercritical CO₂ gas-foaming method as a scaffold for three-dimensional growth of Hep3B cells. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 100, p. 998-1009, 2008.

8. Capítulo IV

Espumas de Poliuretano Reforçadas com Celulose Microcristalina e Modificadas com Organosilanos para uso como Sorventes de Óleos em Ambientes Aquáticos

8.1 Introdução

A crescente exploração do petróleo em ambientes marinhos, associado ao desenvolvimento industrial brasileiro, em especial da Petrobrás com o advento da exploração da camada pré-sal no litoral brasileiro, torna-se inerente a preocupação com potenciais danos que possam ser causados ao meio ambiente na realização destas atividades. Segundo estimativas da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), o mundo consome em torno de 14 bilhões de litros de petróleo por dia e cerca de 60% deste óleo chega ao seu destino por via marítima [OPEC, 2012].

No Brasil, existem registros de atividades de exploração e produção de óleo em bacias terrestres e marítimas e, devido à sua grande dimensão geográfica, os campos petrolíferos não são necessariamente próximos dos terminais e refinarias de óleo e gás. Assim, tornou-se necessária a criação de imensa rede de dutos de distribuição e transporte de petróleo e derivados, além da utilização de embarcações e transporte terrestre. O principal risco associado a esta atividade está no rompimento de dutos e tubovias, que podem transportar volumes de dezenas de metros cúbicos de petróleo por dia, acidentes com caminhões-tanque ou embarcações, e o vazamento em tanques de armazenamento em petroquímicas, terminais, distribuidoras e postos de combustíveis podem liberar no meio ambiente quantidades significativas de petróleo e de derivados, como a nafta, gasolina, querosene, GLP, óleo diesel e óleo combustível, com possíveis ocorrências de contaminação do solo, água e ar [Pedrozo, 2002].

Nos últimos anos têm sido frequentemente reportado casos de contaminação por

derramamento de óleos com a expansão da exploração do petróleo em ambientes marinhos e transporte aquático de produtos petrolíferos. Estima-se que aproximadamente 3,2 bilhões de toneladas de petróleo contaminam ambientes aquáticos todos os anos.

Desastres envolvendo derramamento de óleos trazem desastrosas consequências ao ambiente, saúde humana, economia e gestão dos recursos não renováveis [Lim, 2007]. A ação do petróleo e seus subprodutos prejudicam a aeração e a iluminação natural de cursos d'água, devido à formação de um filme insolúvel na superfície, produzindo efeitos nocivos na fauna e flora do ambiente exposto [Shenkmann, 2010].

O petróleo, quando liberado na água espalha-se de maneira imediata. Os componentes polares e de baixa massa molar, como voláteis, podem sofrer evaporação, contaminando o ar. Ao mesmo tempo, o petróleo pode se emulsificar em óleo-água, tornando sua extração e retirada dificultosa [Pedrozo, 2002]. A Figura 54 apresenta imagens fotográficas de contaminações ocasionadas por derramamento de petróleo em ambientes aquáticos.



Figura 54: Animais expostos a contaminações por derramamento de óleo em ambientes marítimos [Bai, 2014].

Para minimizar os impactos ocasionados em derramamento de óleos, várias tecnologias estão sendo desenvolvidas para remediar estes desastres, tais como: separação gravimétrica, filtração, aceleração biodegradativa, queima e sorção oleofílica [Ngyuyen, 2014]. Nos últimos anos o processo de sorção tem aparecido como uma técnica de grande potencial para o tratamento de efluentes industriais e uma alternativa eficiente e econômica na remediação de áreas degradadas por derramamento de óleos. No processo de sorção, estão envolvidos simultaneamente os processos de adsorção, absorção e dessorção, sendo que na adsorção o óleo fica retido na superfície da fração sólida do sorvente, enquanto na absorção o óleo fica retido no interior do sistema [Bayat, 2005; Tanobe, 2007].

Neste contexto, vários materiais têm sido estudados como sorventes para remoção e recuperação de óleos em ambientes marinhos e minimizar os impactos ambientais causados pelos mesmos [Lim, 2007; Li, 2013]. Atualmente, os principais materiais utilizados na recuperação de óleos em derramamento marinhos são classificados em três categorias principais: inorgânicos naturais (lã de vidro, argilas e perlita) orgânicos naturais (fibras vegetais, musgo de *turfa Sphagnum* e celulose modificada) e sintéticos (mantas de polipropileno e espumas de poliuretano, aerogéis) [Adebajo, 2003; Payne, 2012; Duong, 2006].

Duong & Burford, (2006) relatam que para a boa eficiência de um sorvente oleofílico, a taxa de difusão do óleo para o interior do sorvente deve ser rápida, em grande quantidade e sem a dissolução do sistema (ruptura e desintregração do meio sólido do sorvente). Concomitante a isso, o processo de dessorção do óleo ao retirar o sorvente do meio deve ser baixo, ou seja, o óleo precisa ficar retido no interior do sistema até sua remoção do ambiente. Deste modo, a possibilidade da retenção do óleo no sorvente base espuma polimérica é atrativa pela possibilidade de recuperação deste óleo. Porém, em um sistema com baixo grau de adsorção e alta taxa de absorção, o óleo pode escoar para fora do sistema sorvente antes completar seu objetivo. De maneira sucinta, Liu et al. (2013) descrevem como um sorvente ideal um material que possui elevada capacidade de sorção do óleo, seletividade ao óleo e não à água, baixa densidade, capacidade de reciclagem e não ser agressivo ao ambiente.

Sorventes oleofílicos são materiais que devem flutuar na superfície da água

contaminada com óleo, e seletivamente retirar somente o óleo da água, pela migração do óleo para o interior do sorvente, deste modo formar uma fase semissólida, podendo com isso após, todo o sistema ser removido mecanicamente [Reynolds, 2001]. Sorventes são materiais que tem uma significativa capacidade de remoção de óleo, podendo sorver de 3 a 100 vezes sua massa original, aliado ao fato de em geral possuírem baixo efeito nocivo sobre o ecossistema e baixo custo [Bayat, 2005].

A seletividade do sorvente ao óleo (o material precisa ser predominantemente hidrofóbico) é uma das propriedades mais importantes na eficiência de um sorvente para remoção de materiais apolares, como no caso do petróleo ou óleos combustíveis, principalmente quando este objetivo é a remoção destes óleos em ambientes aquáticos [Chung, 2011].

Espumas flexíveis de PU são materiais promissores para absorção de líquidos. Podem produzidos com alta concentração de células abertas e suas propriedades viscoelásticas permitem uma eficiente sorção e dessorção do óleo, permitindo assim sua coleta, transporte e recuperação e posterior reutilização da espuma [Li, 2012]. Além disso, as espumas de PU são materiais que podem ser produzidos com baixo consumo de energia, equipamentos de baixo investimento [Armenta, 2004; Atta, 2013].

As espumas de PU podem ser definidas como uma classe de polímeros porosos, onde a dispersão de um gás durante o processo de polimerização dá origem à formação de pequenas bolhas ou células, interligadas em uma estrutura tridimensional. São duas as principais reações que determinam a síntese das espumas de poliuretano:

A primeira reação, apresentada na Figura 55, envolve a polimerização propriamente dita, resultado da adição entre um di ou tri-isocianato com um composto hidroxilado (poliol), responsável pela formação das cadeias do poliuretano e pode ser considerada como a reação de policondensação, conhecida por fase gel.

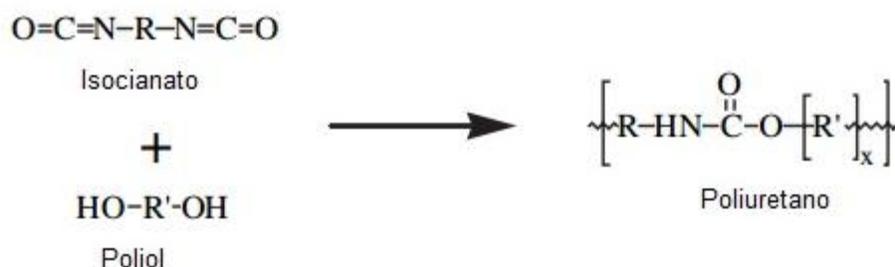


Figura 55: Reação entre um isocianato e um polioliol para formação do poliuretano (adaptado de Eaves, 2004; Hatchett, 2005).

O grupo isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) é um grupo altamente insaturado e extremamente reativo. Ele pode reagir tanto com os grupos funcionais doador de elétrons quanto com os aceitadores de elétrons. Os principais grupos que reagem com os isocianatos são grupos amina, hidroxila e carboxila. Na segunda fase da reação de formação de espumas de poliuretano, denominada expansão e apresentada na Figura 56, a água reage com isocianato para produzir ácido carbâmico, que rapidamente tende a se decompor, gerando amina e dióxido de carbono. O dióxido de carbono é o principal agente expensor da reação de formação de espumas. Posteriormente a amina vai reagir com outro grupo isocianato para formação de ligações ureia [Eaves, 2004].

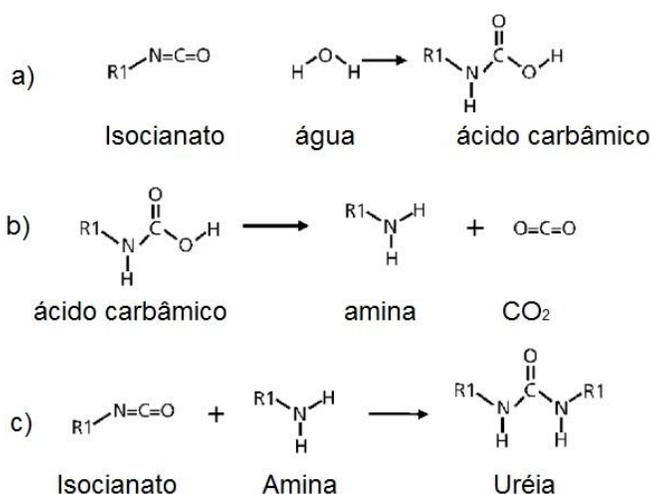


Figura 56: Reações na formação de espumas de poliuretano: (a) primeiro estágio; (b) estágio de decomposição e (c) formação de uréia (adaptado de Eaves, 2004).

Em geral, a variação e manipulação da formulação no processamento de espumas de PU, permite a produção de diferentes morfologias celulares, que impactam diretamente na densidade da amostra, que pode variar de 8 a 50 kg/m³, e conseqüentemente ampla variação de propriedades mecânicas e capacidade de sorção [Zhu, 2011]. A Figura 57 representa a morfologia de espumas comerciais de PU com diferentes densidades.

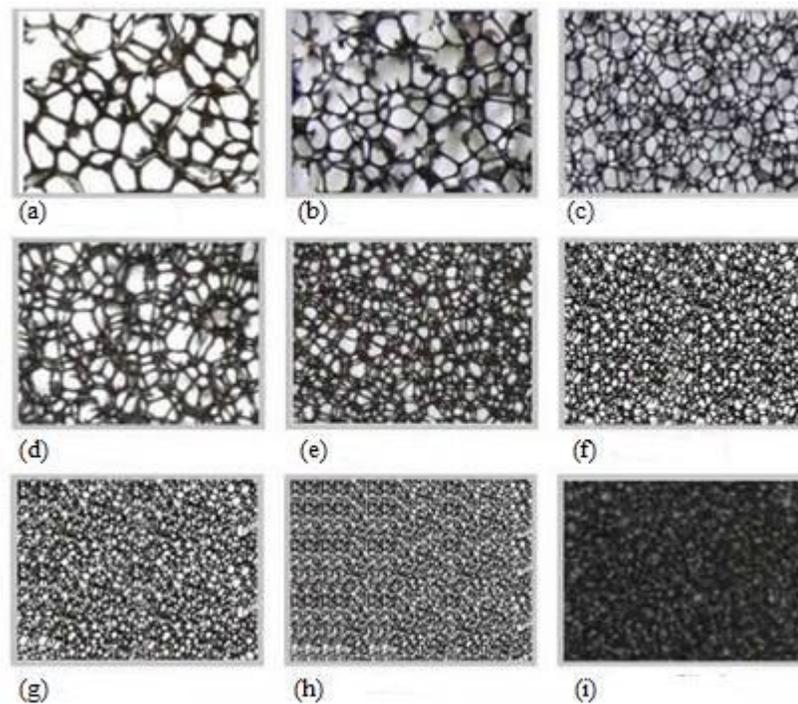


Figura 57: Morfologia de diferentes estruturas celulares de espumas de PU com densidade (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 25, (e) 30 (f) 35, (g) 40, (h) 45 e (i) 50 kg.m⁻³.

Considerando volume disponível na fração de vazios no interior de espumas com diferentes densidades, é possível prever a capacidade de sorção máxima teórica que uma espuma pode ter. Para avaliar a capacidade máxima de sorção teórica de uma espuma, ou seja, o volume disponível para preenchimento com óleo dentro da estrutura porosa da espuma, e não considerando outros fenômenos envolvidos, como a dessorção do óleo após a retirada do sistema, óleo na superfície da espuma e viscosidade do óleo, as seguintes equações são propostas:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{Massa (g)}}{\text{Volume (cm}^3\text{)}} \quad (8)$$

$$\text{Teor de Vazios (TV)} = 1 - \frac{\text{Densidade da espuma}}{\text{Densidade do polímero sólido}} \quad (9)$$

A fração sólida da espuma (matriz polimérica do poliuretano) é descontado do volume total espuma, resultando no volume total de vazios disponível dentro do volume total da espuma. Este volume representa os espaços que óleo tem disponível para preencher o sistema.

$$\text{Volume Vazios da Espuma (VE)} = \text{Volume da espuma} * \text{TV} \quad (10)$$

Após, considerando o preenchimento deste volume por um óleo com densidade de 0,90 g/cm³, podemos estimar a massa total de óleo pode ser preenchida no volume disponível na espuma, considerando sua densidade e teor de vazios, pela equação da densidade:

$$\text{Massa teórica total de óleo (MTO)} = \text{VE} * \text{Densidade óleo} \quad (11)$$

Desta forma, é possível prever, a quantidade de massa total teórica que pode ser preenchido em um determinado volume de espuma, e utilizando a equação da capacidade de sorção, em gramas de óleo por gramas de espuma, para determinar a capacidade de sorção total teórica que uma espuma pode ter, considerando a sua densidade e teor de vazios. Para exemplificação desta etapa, foi considerado uma espuma com volume de 8 cm³ e densidades variadas.

$$\text{Capacidade de Sorção Máxima Teórica (CSMT)} = \frac{\text{MTO} - \text{Massa da espuma}}{\text{Massa da espuma}} \quad (12)$$

Com base nas equações acima descritas, a Tabela 9 apresenta uma previsão da capacidade de sorção máxima teórica de óleo em espumas com diferentes densidades.

Tabela 9 – Características da capacidade de sorção teórica de espumas de PU comerciais com diferentes densidades.

Massa*^(e) (g)	Densidade*^(e) (g/cm³)	TV	VE (cm³)	MTO (g)	CSMT (g_{óleo} / g_{amostra})
0,04	0,005	0,995	7,076	6,368	158,2
0,07	0,008	0,991	7,050	6,345	89,6
0,10	0,012	0,988	7,025	6,322	62,2
0,13	0,016	0,984	6,999	6,299	47,4
0,15	0,018	0,982	6,983	6,284	40,8
0,20	0,025	0,976	6,940	6,246	30,2
0,25	0,031	0,970	6,898	6,208	23,8
0,30	0,037	0,964	6,856	6,170	19,5
0,35	0,043	0,958	6,813	6,132	16,5
0,40	0,050	0,952	6,771	6,094	14,2
0,45	0,056	0,946	6,729	6,056	12,4
0,50	0,062	0,940	6,686	6,018	11,0

* Valores teóricos

Volume da espuma = 8 cm³ (considerando volume 2,9 x 1,7 x 1,62 cm)Densidade do PU sólido = 1,05 g/cm³Densidade do óleo = 0,90 g/cm³

Com base nesta análise teórica é possível prever a capacidade de sorção de uma espuma de acordo com sua densidade. Quanto menor a densidade de uma espuma, maior a fração de volume disponível para preenchimento de óleo, porém menor é a área de contato entre a fração sólida da espuma e o óleo, o que pode impactar na eficiência do fenômeno de adsorção do óleo na superfície polimérica da espuma.

A morfologia da distribuição e tamanho de células e porosidade das espumas são parâmetros fundamentais na adequação do sorvente ideal ao tipo de óleo que pretende-se coletar. Devido a variação de viscosidades nos óleos (alta e baixa viscosidade), o mesmo pode impactar na eficiência do sorvente durante a o processo de dessorção do óleo com baixa viscosidade e/ou a dificuldade da migração para o

interior do sorvente com óleo de alta viscosidade.

Espumas com baixa densidade possuem menor fração sólida por volume, geralmente células maiores e em menor quantidade, assim conseqüentemente menor área de contato, o que favorece seu uso como sorventes de óleos de alta viscosidade, pois favorece a migração de óleo para o interior do sorvente, favorecendo o efeito da absorção no sistema sorvente. Espumas de alta densidade, por ter uma rede porosa mais fechada (maior quantidade de células e de menor tamanho), necessitará um maior tempo de sorção para que ocorra a total migração do óleo para o interior do sorvente, o que pode prejudicar sua eficiência. Sendo assim, as espumas de alta densidade são mais indicadas para coleta de óleos de baixa viscosidade, como combustíveis, querosene, entre outros. A maior área de contato promovido pela maior fração de sólidos por volume em espumas de alta densidade favorece o fenômeno da adsorção e retenção do óleo de baixa viscosidade no interior da espuma.

A seletividade ao óleo (hidrofobicidade) é uma das propriedades mais determinantes na eficiência de um sorvente para materiais apolares, principalmente quando o objetivo é a remoção de óleos em ambientes aquáticos [Chung, 2011]. Espumas poliuretânicas originalmente são materiais que possuem sua estrutura química composta por segmentos polares e apolares [Król, 2012], o que pode impactar na seletividade ao óleo (sorção de ambas as fases aquosas e oleofílicas). Assim, com o intuito de maximizar a eficiência de espumas de PU como um sorvente oleofílico, é necessário a modificação química da superfície polimérica da espuma, aumentando sua hidrofobicidade [Tanobe, 2007].

Recentemente, a modificação química de superfícies dos materiais hidrofílicos porosos com tratamentos que o tornem hidrofóbicos tem despertado interesse pela modificação da seletividade do material sem alterar a estrutura morfológica da espuma [Li, 2012; Li, 2013]. Outras propostas para aumentar a hidrofobicidade de espumas de poliuretano são baseadas na modificação dos reagentes utilizados durante processo de polimerização do mesmo, como por exemplo, o uso de ácidos graxos e componentes a base de silicões [Clarke, 2007; Thomson, 2004]. O inconveniente do uso destes materiais durante a síntese do PU, deve-se no impacto ocasionado na formulação das espumas de PU, que pode influenciar na taxa de expansão da espuma e abertura dos

poros, podendo promover desta forma baixa eficiência de sorção da espuma.

Dentre os tratamentos químicos aplicados como revestimentos, que tem como objetivo aumentar a seletividade ao óleo da espuma, destacam-se o uso de revestimentos a base de carbono (nanotubos de carbono e grafeno) [Li, 2005; Xie, 2012], porém com alto valor agregado pelo custo do grafeno e nanotubos de carbono, que pode ser um fator limitante na produção em grande escala deste material. Outros trabalhos também apresentam propostas de revestimentos hidrofóbicos a base de nitrato de prata (AgNO_3) e ácido n-dodecanóico [Zhu, 2011], materiais poliméricos, como o poli(tetrafluor etileno) e componentes a base de organosilanos [Peng, 2014].

Entre as principais publicações, com a utilização de espumas de poliuretano, com diferentes tratamentos químicos, destacam-se:

Li et al. (2013) realizaram revestimentos em espumas de poliuretano por uma polimerização na superfície da espuma com monômeros oleofílicos, por meio de reações com a associação de divinilbenzeno (reticulante), peróxido de benzoíla (iniciador) e tolueno (solvente). A capacidade máxima de sorção reportada foi de 46,98 g (diesel) e 41,43 (querosene) e foi observado uma diminuição de 50% na capacidade de sorção de água. Foi utilizado no experimento uma espuma de poliuretano com densidade de 15 kg/m^3 .

Tanobe (2007) propôs um revestimento em espumas flexíveis de PU a base de poliestireno solubilizado. Foram utilizando espumas com densidades de 13 a 25 kg/m^3 . As espumas foram modificadas quimicamente através da graftização com poliestireno, tendo como iniciador o nitrato cérico amoniacal em meio ácido e a capacidade máxima de sorção apresentada foi de 59,9 g/g de óleo cru.

Peng et al. (2014) apresentam uma metodologia para produção de esponjas de poliuretano para utilização como sorventes de óleos em ambientes aquáticos com revestimento a base de organosilanos, com 4% de trimetilclorosilano (TMCS) e 1% de TEOS. O artigo apresenta uma metodologia não convencional de reação com silanos, utilizando como meio base o n-hexano ao invés de soluções alcoólicas. É apresentado um valor máximo de sorção para óleo de baixa viscosidade (gasolina) de 39 g de óleo por g de sorvente. Curiosamente, para óleos de alta viscosidade os valores de sorção foram inferiores, o que pode indicar uma baixa seletividade da espuma tratada ou

metodologia experimental do ensaio de sorção inadequada.

Kwong et al. (2014) apresentam uma metodologia com tratamento de plasma seguido de deposição de organosilanos (tetrametilsilano – TMS) para aumentar a hidrofobicidade da superfície de espumas de poliuretano. Com o método, é apresentado um aumento no ângulo de contato (água) de $80^\circ \pm 2$ para $94^\circ \pm 2$.

O processo de silanização é relativamente recente, e consiste na reação de hidroxilas presente na superfície da amostra com grupamentos alcóxi presentes no silano. O revestimento de superfícies com organosilanos pode ser feito em diversos materiais, como poliméricos, vidro, celulósicos e metais.

Organosilanos apresentam três principais vantagens no uso como agente de revestimentos: (a) são comercialmente disponíveis e em larga escala; são geralmente moléculas bifuncionais, em que uma parte é capaz de reagir com a superfície, geralmente em segmentos com grupos hidroxilas disponíveis e de acordo com o organosilano, possuem grupos funcionais (aminas, metacrilatos, vinílicos, etc) que podem modificar a energia de superfície e/ou alterar a hidrofobicidade da amostra [Salon, 2005].

Silanos são utilizados no tratamento de superfícies com a função de diminuir os efeitos dos grupos presentes na superfície de um substrato, substituindo-os por grupos funcionais específicos. O mecanismo de reação dos silanos com uma superfície, apresentado na Figura 58, está baseado na bifuncionalidade dos silanos, ou seja, possuir dois grupos reativos distintos na molécula. Na presença de água, o silano tende a hidrolizar, formando silanol. Os silanóis então reagem com grupos funcionais do substrato (como por exemplo as hidroxilas) formando ligações covalentes (a) e/ou forte interação via ligações secundárias (b) à superfície do substrato [Abdelmouleh, 2002; Li, 2007].

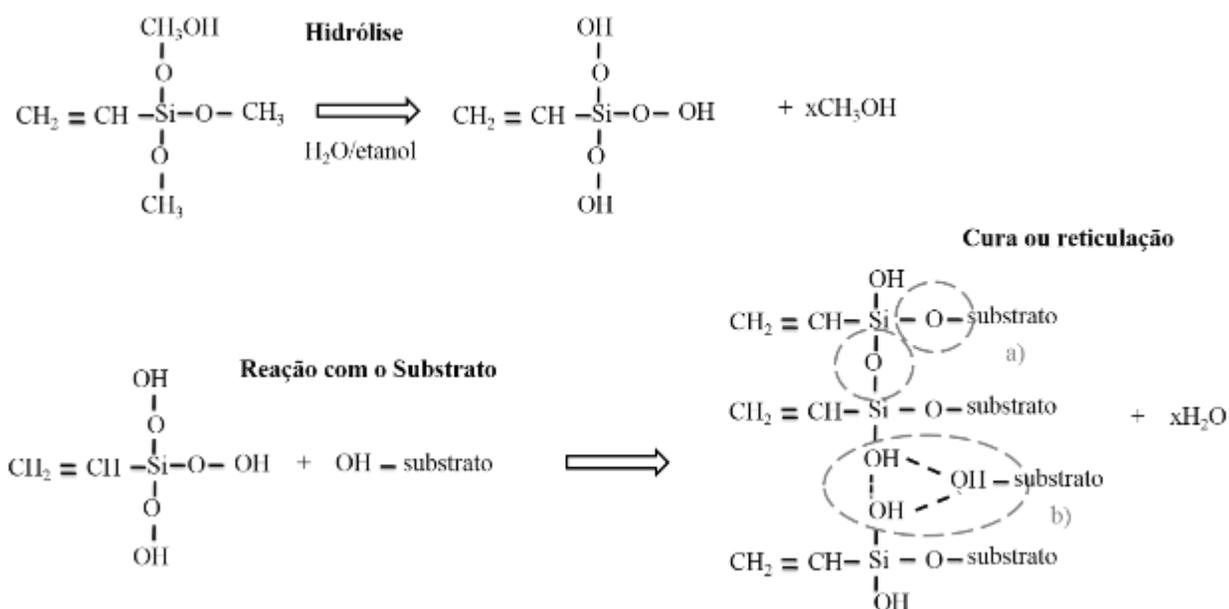


Figura 58: Mecanismo de reações de revestimento por organosilanos em um substrato [adaptado de Lu, 2013].

Um dos maiores desafios no desenvolvimento de sorventes é o desenvolvimento de um sistema com alta capacidade de sorção (e coleta de óleo), baixo custo de produção, possibilidade de produção em grande escala, tempo de armazenamento sem que ocorra a deterioração do sistema, alta seletividade ao óleo e reciclabilidade [Zhu, 2011]. Neste sentido o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de espumas de poliuretano, em diferentes morfologias e modificadas quimicamente (torná-lo superhidrofóbico) para uso como um sorvente de óleos em meio aquoso.

8.2 Materiais e Métodos

8.2.1 Materiais

Os materiais utilizados para o desenvolvimento das espumas de PU foram:

O polioliol, marca Voranol WL 4010, fornecido pela Dow Brasil Sudeste Industrial Ltda. Segundo o fabricante é copolímero de estireno acrilonitrila (5 a 10%) e

poliolpoliéter (85 a 95%). Possui índice de hidroxila de 49 a 56 mg KOH.g⁻¹, coloração branca e líquido.

O Tolueno-diisocianato (TDI), marca Voranate™ T-80 TDI, com baixa acidez, fornecido pela Dow Brasil Sudeste Industrial Ltda. na composição 80/20, sendo 80% de sua isomeria na forma de 2,4-diisocianato de tolueno e 2,6-diisocianato de tolueno.

O catalisador de Amina, marca Dabco® 2033 Catalyst, fornecido pela Air Products. Segundo fabricante, o reagente possui viscosidade dinâmica de 0,154 kg.m⁻¹.s⁻¹, massa específica de 990 kg.m⁻³ e número de hidroxilas (OH) de 799 mg KOH.g⁻¹.

O catalisador organometálico octanoato de estanho, marca Kosmos® 29 fornecido pela Evonik Industries.

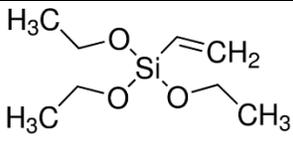
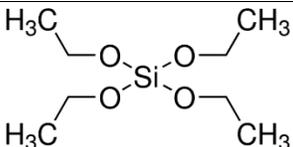
O surfactante Niaux silicone L-595, fornecido pela empresa Momentive Performance Materials Inc.

Os agentes de expansão utilizados foram a água deionizada e o cloreto de metileno, fornecido pela empresa Brasil Sudeste Industrial Ltda. O cloreto de metileno é um líquido com baixo ponto de ebulição (39,9°C), densidade de 1320 kg.m⁻³, massa molar de 84,94 g.mol⁻¹.

Celulose microcristalina (MCC), grade Sigmacell Type 20, com tamanho de partícula aproximadamente 20 µm, código S3504, foi fornecido pela Sigma-Aldrich S.A.

Os Materiais utilizados na modificação química (revestimento hidrofóbico) das espumas de PU são descritos no Quadro 1:

Quadro 1: Organosilanos utilizados no tratamento química das espumas de PU, fornecidos pela Sigma-Aldrich S.A.

Sigla	Nome	Estrutura química	Código Sigma
TEVS	Trietoxivinilsilano		175560
TEOS	Tetraetoxisilano		13190

Os materiais utilizados para o ensaio de sorção foram:

- Óleo Ipiranga SAE 5W30, cuja densidade a 20/4°C é 0,86 g.cm⁻³, viscosidade a 40°C igual a 70 cSt;

- Óleo de soja Primor, cuja densidade é 0,88 g.cm⁻³, viscosidade cinemática a 40°C igual a 32 cSt;

- Querosene cuja densidade relativa a 20 ± 4°C igual a 0,76 - 0,82 g.cm⁻³, viscosidade cinemática a 37°C igual a 2,2 (máx.) cSt;

- Petróleo bruto, fornecido pela Petrobrás, °API = 30,2, densidade 0,87 g.cm⁻³, classificado como óleo médio, segundo Agência Nacional do Petróleo (ANP).

8.2.2 Métodos

8.2.2.1 Desenvolvimento das Espumas de PU com Variação da Densidade e Morfologia celular.

As espumas de PU foram produzidas pelo método de batelada, utilizando um misturador de hélices, marca Fisaton 715, com velocidade de rotação de até 2500 rpm. As concentrações de cada reagente para as diferentes formulações de espumas de PU estão indicadas na Tabela 10. Inicialmente, água, amina e silicone são adicionados ao polioliol com agitação por um período de 80 s. Na sequência o octanoato de estanho é adicionado e misturado por 40 s seguido de um período de repouso de 10 s. Em

seguida o TDI e o cloreto de metileno são adicionados à mistura sob agitação vigorosa por aproximadamente 10 a 15 s e na sequência o conteúdo é descarregado em um molde (dimensões 250 x 250 x 250 mm) para formação/expansão da espuma, conforme exemplificado na Figura 57. O tempo de cura da espuma foi 48 horas, em ambiente com temperatura controlada de 23°C. Após este período, a espuma foi cortada para retirada da casca e corpos de prova. Todos os corpos de prova foram cortados no mesmo sentido observando a orientação da expansão da espuma. A Figura 59 apresenta esquematicamente as etapas para a produção das espumas de PU.

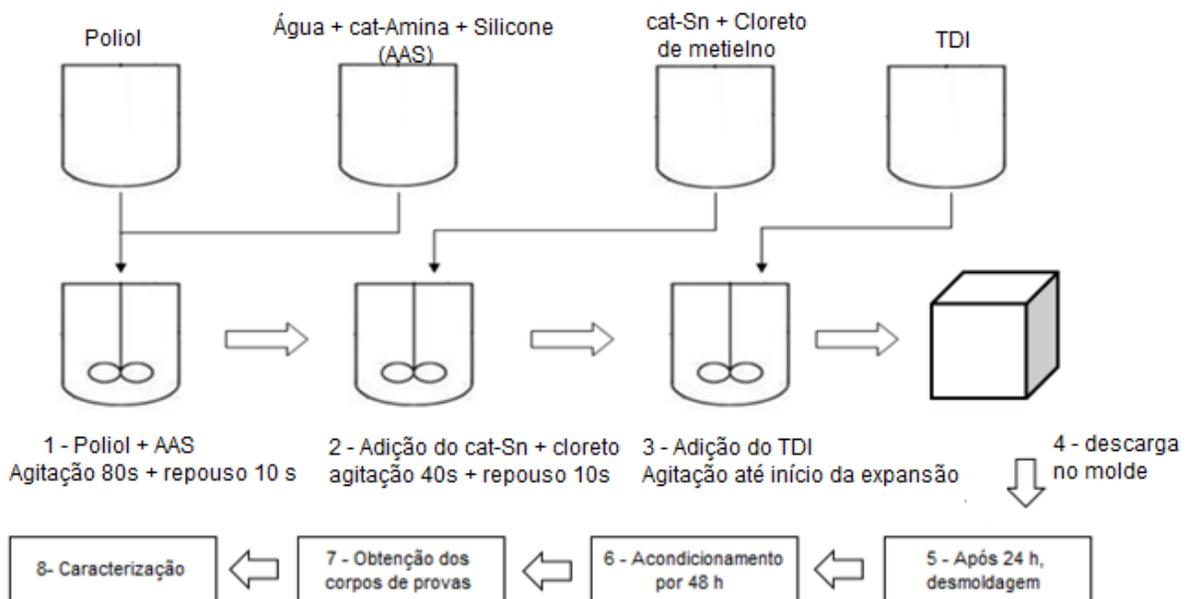


Figura 59: Fluxograma de processo para obtenção de espumas de PU.

Tabela 10: Formulações para obtenção de espumas de PU com diferentes densidades, em PCP (partes por cem de polioli).

Reagente	PU1	PU2	PU3	PU4	PU5
Poliol	100	100	100	100	100
TDI	95	85	73	67	51
Água	7,3	6,5	5,4	4,9	4,2
Amina	0,5	0,4	0,2	0,18	0,12
Silicone	5	4	2,2	1,7	0,8
Octoato de estanho	0,9	0,7	0,4	0,3	0,18
Cloreto de metileno	43	30	11	6	12

Após, baseado nos resultados obtidos, foi desenvolvida uma nova formulação com composição intermediária às amostras PU2 e PU3, e também foram adicionados diferentes teores de celulose microcristalina. A Tabela 11 apresenta as formulações das espumas de PU com e sem a adição de celulose.

Tabela 11: Formulações adotadas para produção de espumas de PU com diferentes teores de MCC.

Reagente	PU	PU.C10	PU.C20	PU.C30	PU.C40
Poliol	100	100	100	100	100
TDI	80	80	80	80	80
Água	6	6	6	6	6
Amina	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Silicone	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Octoato de estanho	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Cloreto de metileno	22	22	22	22	22
Celulose (MCC)	0	10	20	30	40

Tratamento químico nas espumas de PU com revestimento a base de organosilanos

As espumas (25 x 25 x 50 mm) foram imersas em uma solução de água/álcool (70/30) com 1% (massa) de organosilano TEVS e 1% (massa) de TEOS. Foi adicionado gota a gota ácido acético (aproximadamente 10 mL para cada litro de solução) para estabilizar o pH da solução em 4,5. As espumas foram mantidas em imersão com agitação lenta, utilizando um agitador magnético com barra, por um período de 4 horas. Após, as espumas foram retiradas da solução e o excesso de líquido foi escoado e as amostras foram secas (concomitante ocorre a cura do organosilano) na temperatura de 120°C por 4 horas.

A Figura 60 representa o processo de revestimento da fração sólida da espuma por silanização. A Figura 61 apresenta as imagens fotográficas das espumas, com e sem a adição de celulose, após o revestimento hidrofóbico, onde é destacado a alteração da coloração das espumas para tons mais escuros com o aumento do teor de celulose.

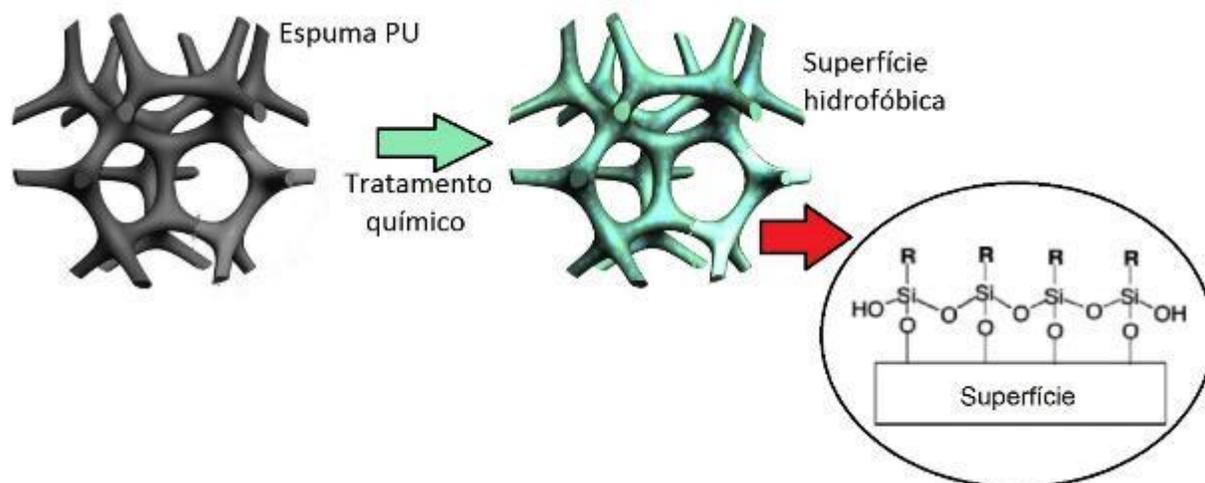


Figura 60: Esquemática da proposta de revestimento por organosilanos.

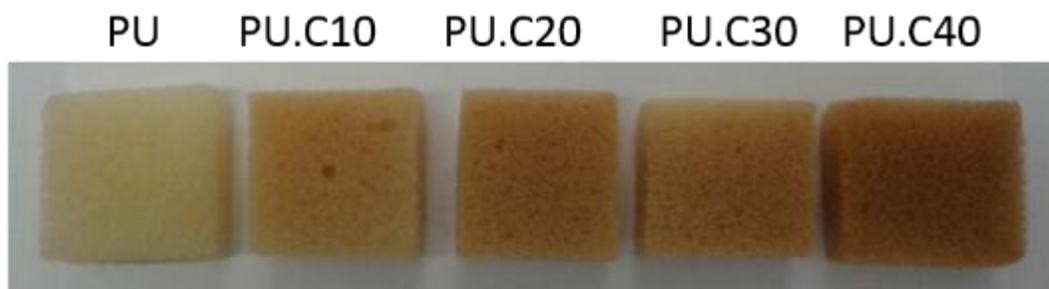


Figura 61: Imagem fotográfica das espumas de PU após o revestimento com organosilano.

8.2.3 Caracterizações

A densidade aparente dos compósitos expandidos foi medida conforme norma ASTM D3574-11. O ensaio consiste em medir as dimensões da amostra do material de forma cúbica e sua massa. A propriedade será calculada pela razão entre a massa e o volume da amostra. Foram realizadas medidas em cinco corpos de prova.

As propriedades químicas foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento THERMO SCIENTIFIC, modelo NICOLET iS10, por ATR. As amostras foram conduzidas, com varredura, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

As propriedades térmicas da celulose e dos compósitos foram avaliadas por termogravimetria (TGA), utilizando um equipamento SHIMADZU, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e rampa de aquecimento de 0 a 800°C , sob atmosfera de nitrogênio (N_2), ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Foi utilizado aproximadamente 10 mg de amostra para cada ensaio.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas nas espumas de PU com e sem revestimento químico, pelo método de gota séssil com água destilada e volume de $5,0\text{ }\mu\text{L}$. Os ensaios foram realizados em ambiente climatizado, temperatura de $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 5\%$. Antes da realização do ensaio, as espumas de PU, com volume de $50 \times 25 \times 15\text{ mm}$ foram prensadas, utilizando uma prensa hidráulica com 7 toneladas de força de fechamento, a 50°C por aproximadamente 10 min , até as espumas ficarem com uma espessura máxima de até 1 mm . As espumas comprimidas

foram colocados sob uma lâmina de vidro, e após foi adicionado, com uma seringa, uma gota de água destilada sobre três pontos distintos da amostra. As imagens foram registradas com uma câmara fotográfica digital, em duas etapas com intervalo de 5 minutos. As imagens obtidas foram analisadas pelo programa *Surftens*, segundo uma metodologia adaptada de Iost & Raetano (2010). O ângulo de contato representa o valor em graus que uma substância líquida, no caso a água, forma na superfície de um material. A molhabilidade de um líquido sob uma superfície é representada na Figura 62. Quando o ângulo foi maior que 90° , o líquido tem tendência de não molhar a superfície do sólido, e o material é considerado hidrofóbico. Se o ângulo for menor que 90° , considera-se que o líquido molha o sólido e o material é considerado hidrofílico. Se o ângulo for 0° , há uma molhabilidade completa.

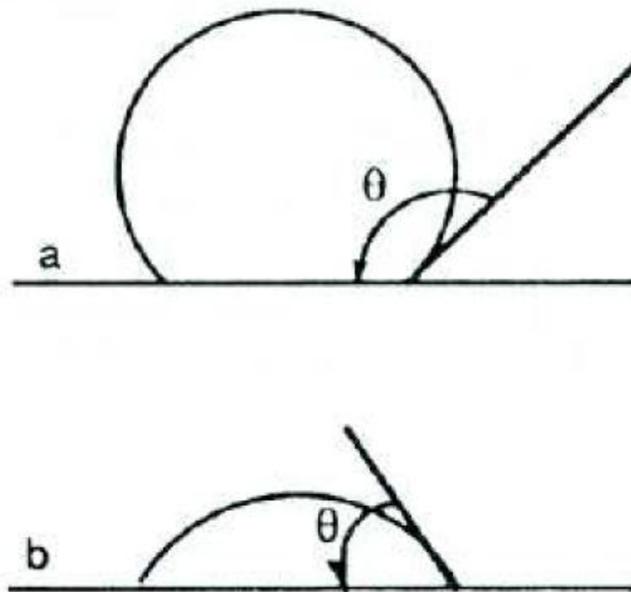


Figura 62: (a) ângulo de contato formado entre a gota do líquido e a superfície maior que 90° e (b) ângulo de contato formado entre a gota e a superfície menor que 90° [Ulman, 1991].

Os ensaios de resistência à compressão das espumas de PU foram realizados em um equipamento universal de ensaios EMIC modelo DL 2000 com corpos de prova de dimensões de $50 \times 50 \times 25$ mm e velocidade de compressão de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Foi

avaliada a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 80% da sua espessura inicial conforme norma ASTM D3574-11. O ensaio foi realizado em cinco corpos de prova.

O ensaio de sorção estático foi realizado baseado na metodologia proposta pela norma ASTM F726-12, no qual o sorvente é adicionado (submerso) no óleo por um período de 15 a 30 minutos (tempo de sorção aumenta com o aumento da viscosidade do óleo). Após, a amostra é retirada, suspensa por 30 segundos para escoar o excesso de óleo (dessorção) e novamente pesada. As dimensões dos corpos de prova utilizados no ensaio foram 25 x 25 x 25 mm. A metodologia aplicada no ensaio de sorção estático das espumas é ilustrada na Figura 63. Todas as amostras foram avaliadas em triplicata, e os ensaios foram realizados na temperatura de 23°C.

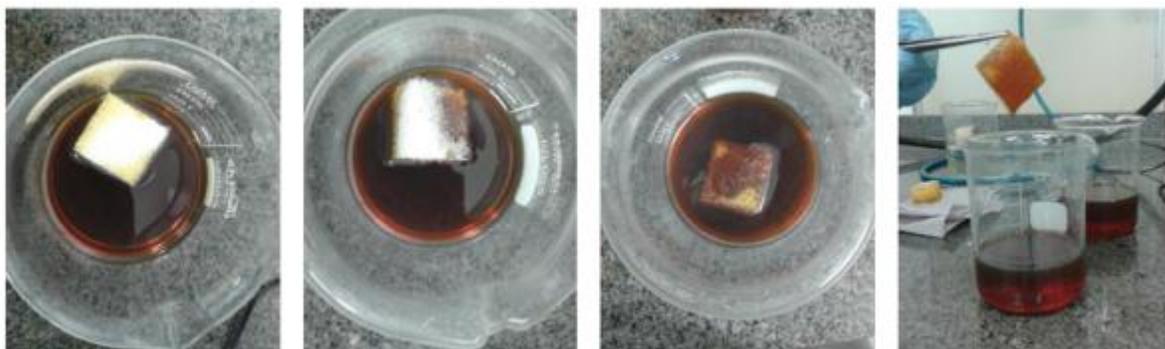


Figura 63: Metodologia aplicada para avaliação da capacidade de sorção estática das espumas de PU.

Dois métodos de cálculo foram adotados para avaliar a capacidade de sorção das espumas de PU: (1) método mais usual, em que se avalia a capacidade de sorção em função da massa do sorvente antes e após o ensaio, conforme representado na Equação 13; e (2) capacidade de sorção por volume. Na capacidade de sorção por volume, todas as espumas com o mesmo volume (25 x 25 x 25 mm) são expostas aos diferentes tipos de óleos e após a retirada do óleo, os corpos de prova foram comprimidos (esmagados) para máxima retirada do óleo do corpo de prova. O óleo foi e pesado (unidade mensurada) e a quantificação adotada foi de gramas de óleo coletado por espuma, com volume constante.

$$S_o = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (13)$$

Sendo S_o a sorção de óleo (grama de óleo (g_o) por grama de sorvente (g_s)); m_f a massa final do sorvente (sorvente + óleo) (g) e m_i = massa inicial do sorvente seco (g).

O ensaio de sorção dinâmico foi realizado com uma mistura de 300 mL de água deionizada e 12g de óleo SAE 5W30. A mistura foi mantida em agitação constante utilizando uma placa magnética por um período de 1 minuto e após o corpo de prova (volume 25 x 25 x 25 mm) foi adicionado sistema por um período de 1 minuto. O sorvente foi retirado do sistema e foi utilizado um tempo de dessorção de 30 segundos. A amostra foi pesada antes e após a exposição ao óleo e após o corpo de prova foi comprimido mecanicamente para extração do óleo coletado pelo sorvente para avaliação da quantidade água sorvida junto no sistema. A Figura 64 representa as etapas do procedimento utilizado no ensaio dinâmico. O ensaio foi realizado em triplicata.



Figura 64: Metodologia utilizada na sorção dinâmica das espumas de PU.

8.3 Resultados e Discussões

8.3.1 Densidades das espumas de PU

Na primeira etapa do trabalho foi avaliada a influência da variação da densidade das espumas de PU, com revestimento hidrofóbico com TEVS, nas propriedades físicas, mecânicas e de sorção das espumas. A Figura 65 apresenta a densidade específica das espumas, nas diferentes formulações, antes e após o revestimento com organossilano.

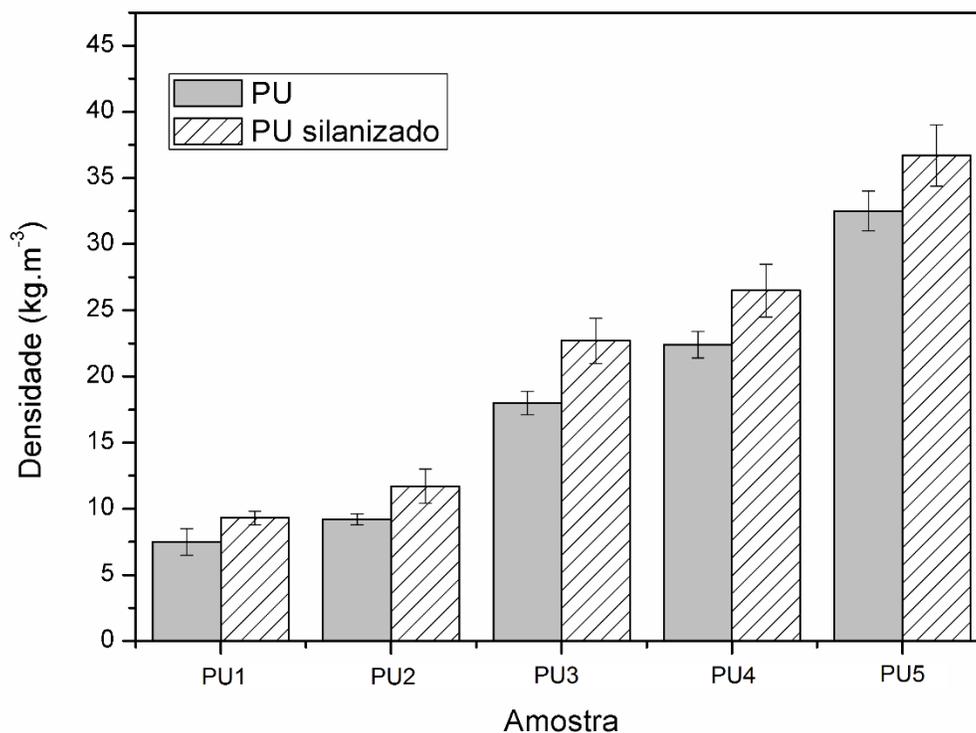


Figura 65: Densidade das espumas de PU antes e após o revestimento com organossilano TEVS.

Observa-se um aumento gradativo na densidade das formulações do PU1 ao PU5. A diminuição dos aditivos utilizados na formulação em relação ao polioliol, principalmente a água e cloreto de metileno que são os agentes expansores utilizados, impacta na diminuição da capacidade de expansão das espumas, com consequência

no aumento da densidade das mesmas. Uma das funções mais importantes da água em formulações de espumas flexíveis de PU, é controlar a densidade das espumas flexíveis: quanto maior for a quantidade de água na formulação, menor será a densidade. Já o cloreto de metileno, um agente de expansão físico, é líquido de baixo ponto de ebulição, que usa o calor liberado durante a formação da espuma para passar para o estado gasoso e, desta maneira, auxiliar na formação de gases, que também impactará na diminuição da densidade da espuma [Univar, 2016].

Após o revestimento com o organosilano, é observado um aumento na densidade das espumas de PU de aproximadamente 12% para o PU1; 14% para o PU2; 26% para o PU3; 18% para o PU4 e 12% para o PU5. Este aumento na densidade é decorrente do revestimento da fração sólida da espuma por grupos a base de silício oriundos do TEVS e TEOS.

A Figura 66 apresenta as micrografias obtidas por MEV, da região da superfície da matriz polimérica, no contorno das células após o revestimento com o organosilano. Observa-se a presença de uma camada de revestimento rígido, na qual durante o corte das amostras, a mesma foi fragmentada, expondo mais evidente a camada de revestimento do organosilano.

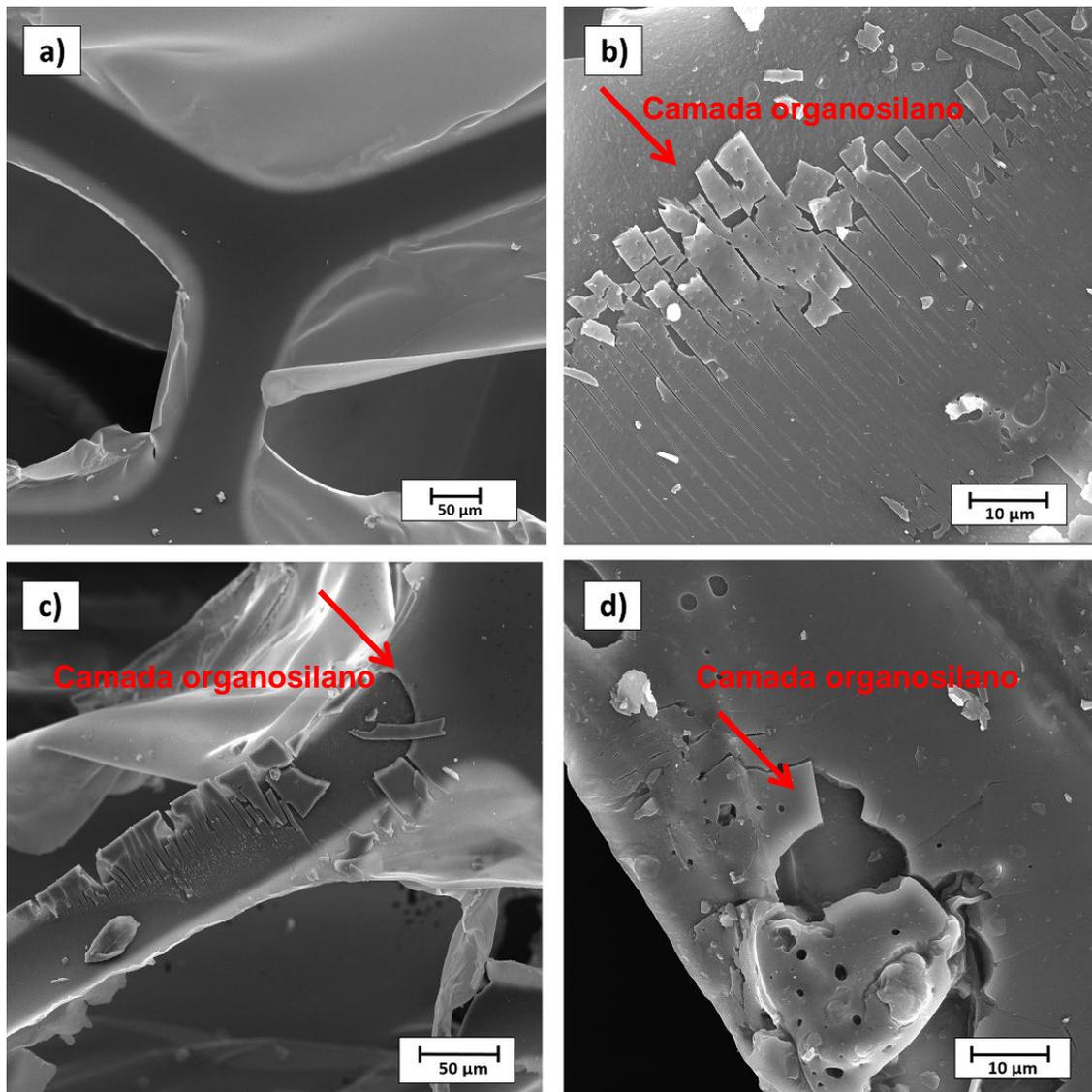


Figura 66: Micrografias obtidas por MEV das espumas de PU: (a) sem revestimento e (b, c e d) após o revestimento com organossilano.

As curvas de tensão por deformação da análise por compressão, para as espumas com diferentes densidades, são apresentadas na Figura 67. Pela análise das curvas obtidas por compressão das espumas, com deformação até 80% do volume inicial, observa-se que todas as amostras apresentaram o comportamento típico de deformação de uma espuma polimérica, com os três estágios bem definidos: (I) deformação na região elástica, (II) platô e (III) densificação [Saha, 2005].

A deformação que ocorre na primeira etapa linear (elástica) pode ser relacionado com o módulo de elasticidade e consiste numa deformação reversível, responsável pela flexão e distensão das paredes celulares. Ou seja, a resistência que a célula tem em suportar a força aplicada, sem que ocorra a deformação da forma geométrica da célula. Após atingir o valor de tensão crítica da região elástica, começa a ocorrer a deformação da célula, e em geral nesta fase, a amostra apresenta baixa resistência e resposta mecânica. Quando a deformação atinge seu valor máximo, ocorre a compactação da fração sólida da matriz polimérica [Gibson, 1997].

Observa-se que há uma tendência no aumento da resistência mecânica com o aumento da densidade da espuma de PU. Este aumento é observado tanto na região elástica como no platô. Segundo Saha et. al. (2005), este aumento é decorrente da maior fração de sólidos na matriz polimérica promover o aumento da propriedade mecânica da espuma com o aumento da densidade.

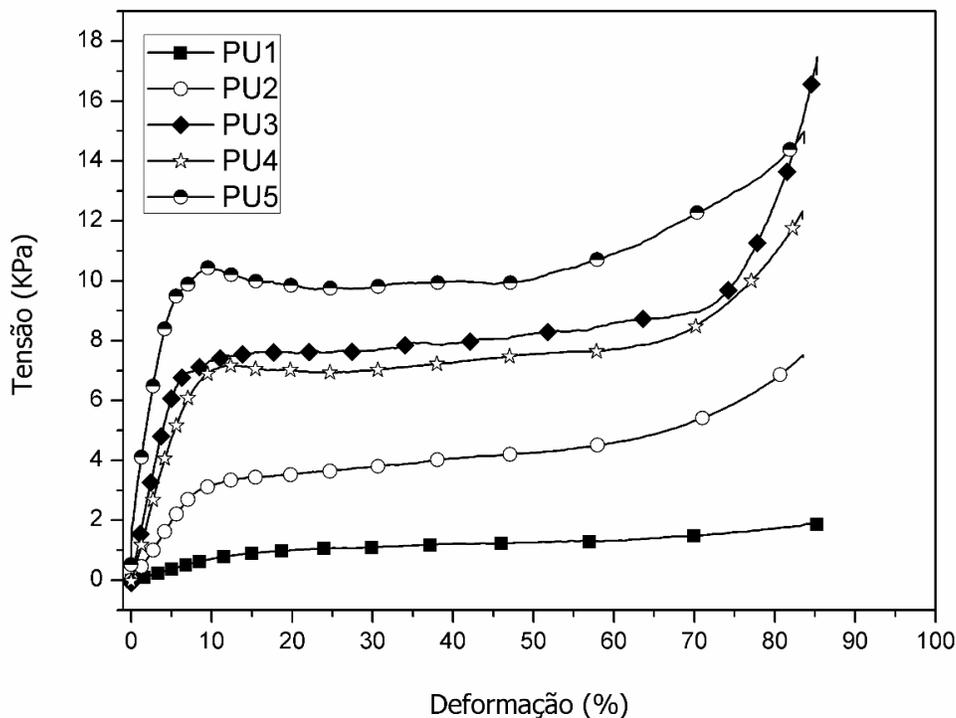


Figura 67: Curvas de tensão x deformação, por compressão, das espumas de PU com diferentes densidades.

Segundo Gibson & Ashby (2001), nas espumas poliméricas (sólidos celulares) a resistência mecânica está relacionada com o tipo de estrutura da célula e com as características das paredes celulares que as compõem, englobando variáveis como a densidade relativa e o grau de células abertas e fechadas, entre outras. Gibson & Ashby desenvolveram um modelo para elucidar o mecanismo de deformação sob compressão para espumas de células abertas, assumindo que a espuma possui uma célula unitária com uma estrutura cúbica simples, como ilustrado na Figura 68. A teoria assume que as espumas de células abertas contém uma série de células unitárias individualizadas, delimitadas por apoios (escoras), que são as estruturas de contorno das células da matriz polimérica. Inicialmente, os apoios das células se deformam durante a compressão elasticamente e de forma linear por meio de flexão. Quando uma carga crítica é atingida, os suportes tendem a ceder. Isto leva à segunda fase de deformação de espuma, que é uma fase elástica não-linear, uma vez que as escoras continuam a se deformar sem um aumento na força (platô observado no gráfico de tensão x deformação). Finalmente, a deformação conduzirá à ruptura dos suportes ou pela densificação da fração sólida da espuma.

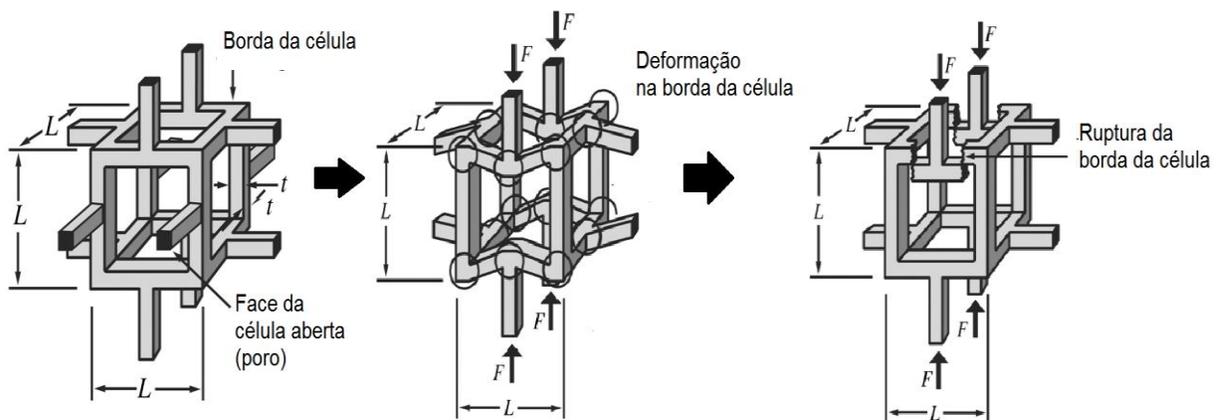


Figura 68: Mecanismo de deformação de uma simples estrutura representando uma célula aberta de espuma. A figura apresenta a estrutura antes e após a ação de uma força de compressão [Ashby, 2006].

Elliott et al. (2002) avaliaram a deformação de espumas de poliuretano flexíveis por tomografia de raios-X, durante o ensaio por compressão, afim de avaliar a deformação do sistema de células durante a análise, conforme apresentado na

Figura 69. Comparando a imagem apresentada com uma curva típica de tensão por deformação sob compressão de espumas poliméricas, é possível observar claramente que os estágios (i) 0%; (ii) 2%; (iii) 4% representam a deformação elástica da amostra, tendo seu ponto crítico atingido em (iv) 10%. Nas imagens representativas de (v) 23%; (vi) 40% compreende a fase do platô na curva, e evidenciam a deformação das células enquanto a partir de (vii) 65% E (ix) 80 % ocorre o regime de densificação pela compressão da estrutura sólida da matriz da espuma.

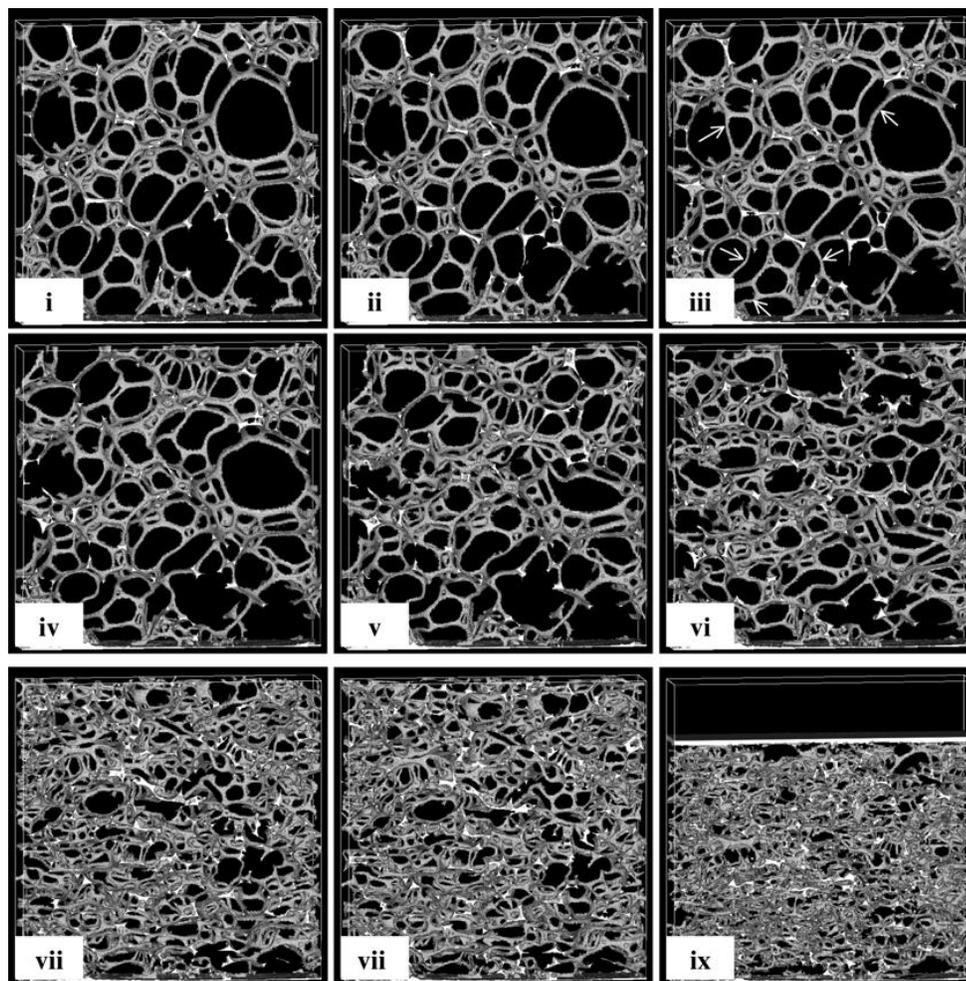


Figura 69: Imagens obtidas por tomografias de Raios X da deformação das espumas de poliuretano em uma deformação por compressão em (i) 0%; (ii) 2%; (iii) 4%; (iv) 10%; (v) 23%; (vi) 40%; (vii) 65% e (ix) 80 % [Elliott, 2002].

Segundo Gibson & Ashby (1997), as propriedades mecânicas das espumas são fortemente dependentes da densidade do material e podem ser representadas pela Equação 15. Por esta relação, é possível prever uma diminuição no módulo de elasticidade em função da densidade relativa do material.

$$\frac{E_f}{E_s} = C \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^n \quad (15)$$

Sendo, E_f e E_s os módulos de compressão da espuma e do polímero sólido, respectivamente, C é uma constante de proporcionalidade, geralmente adotada como 1, n é um expoente que depende da principalmente da microestrutura da espuma, ρ_f e ρ_s são as densidades da espuma e do polímero sólido [Gibson, 1997]. É importante observar que este modelo não considera a anisotropia da estrutura das células, mas sim a célula cúbica usada como uma unidade estrutural básica é isotrópica.

A análise morfológica das diferentes composições de PU, com diferentes densidades, é apresentada nas Figuras 70, para análise por MEV e na Figura 71 para análise por MO. É observada a existência de poros não abertos em todas as composições. A presença desta película nos poros das células pode influenciar na capacidade de retenção de óleo, pois o mesmo óleo pode ficar aderido na superfície desta película auxiliando no fenômeno da adsorção, porém, pode prejudicar na migração do óleo para o interior da célula, por ser uma restrição à passagem do óleo.

Observa-se pelas imagens micrográficas que, com o aumento da densidade da espuma, há uma tendência de diminuição do tamanho das células na espuma, bem como maior quantidade de células por unidade de área.

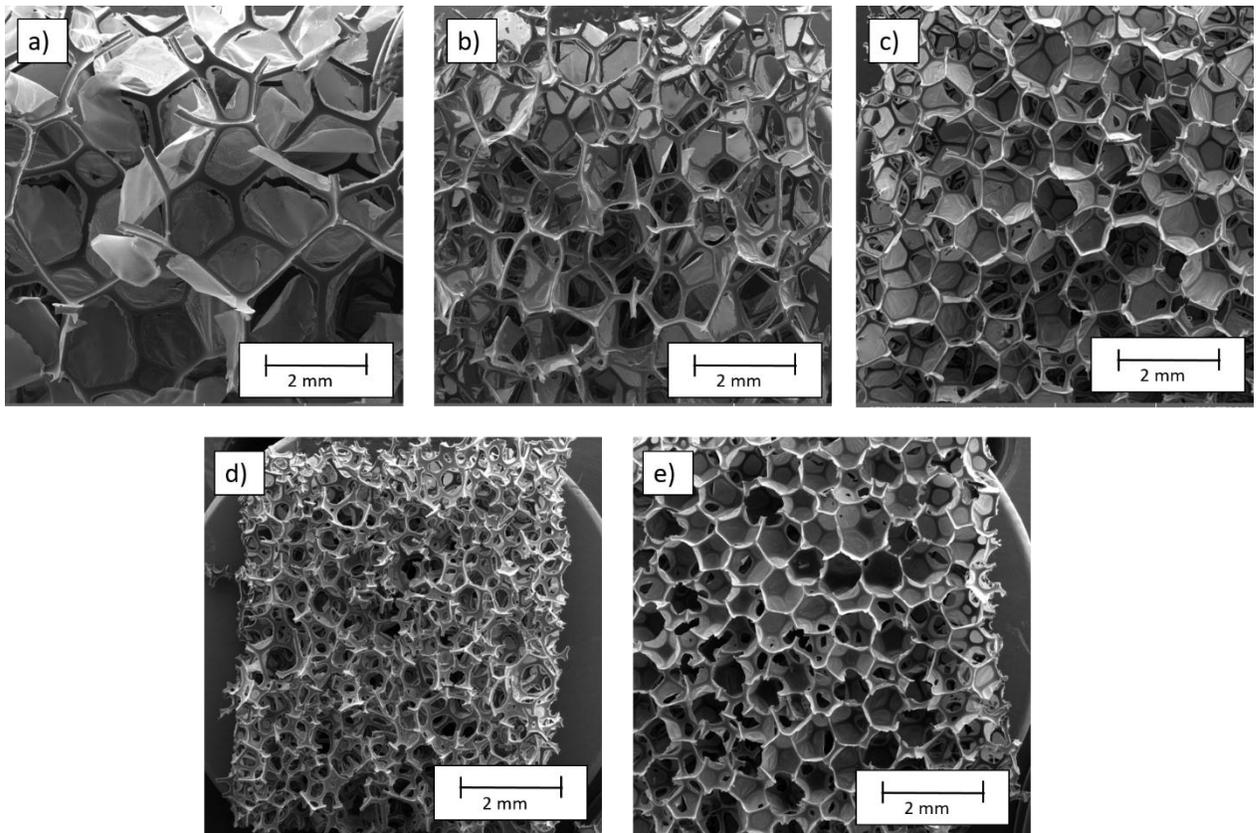


Figura 70: Microscopia obtida por MEV das espumas de PU com diferentes densidades: (a) PU1; (b) PU2; (c) PU3; (d) PU4 e (e) PU5.

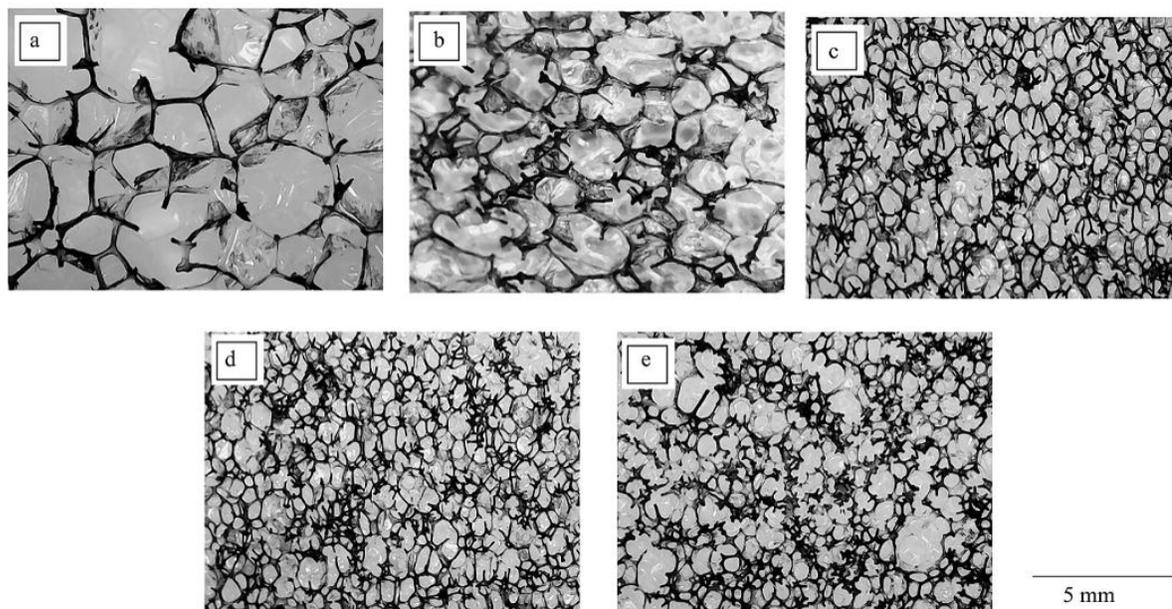


Figura 71: Imagens obtidas por MO das espumas de PU com diferentes densidades: (a) PU1; (b) PU2; (c) PU3; (d) PU4 e (e) PU5.

A Figura 72 apresenta os espectros de FTIR das espumas da amostra PU2, antes e após o revestimento com organossilanos. As amostras de espuma PU, entre as diferentes composições, não diferem quanto aos materiais utilizados na síntese, logo, não há diferenças entre os grupos químicos presentes nas amostras.

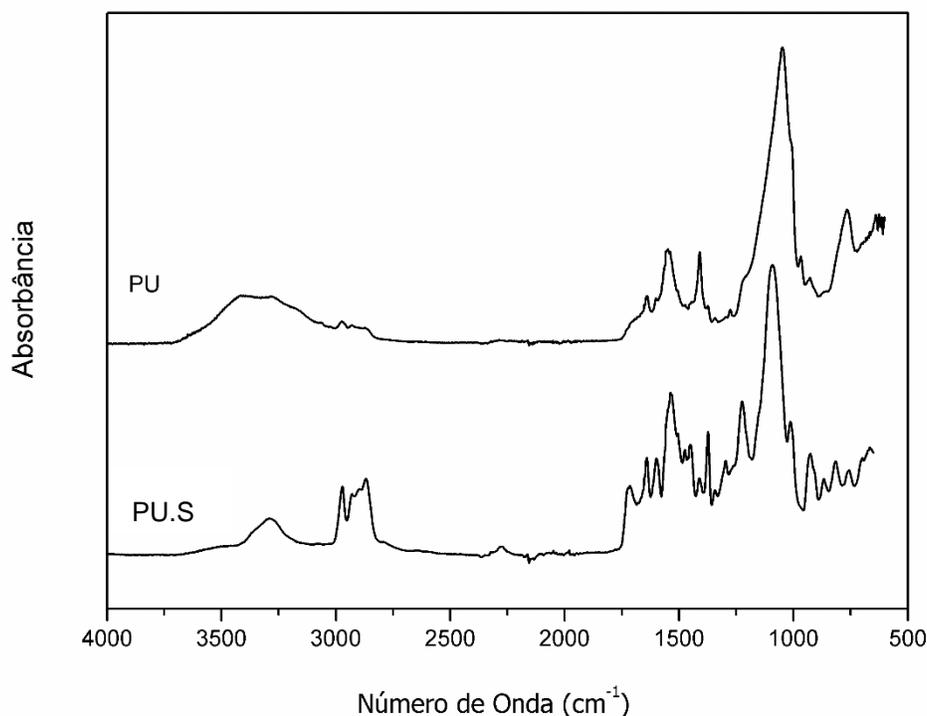


Figura 72: Espectro de FTIR da espuma de PU, antes e após o revestimento com organossilano.

Pela análise de FTIR das espumas de PU, é observado uma banda em 3320 cm⁻¹, referente ao grupo N-H (uretano), um pico próximo em 2272 cm⁻¹, atribuído ao grupo NCO presente no isocianato, bandas de absorções em 1224 cm⁻¹ e 1513 cm⁻¹ decorrentes da presença dos grupos N-H e N-C, respectivamente, o pico em 1725 cm⁻¹ é atribuído a presença da carbonila (C=O). A banda em 1075-1115 cm⁻¹ é atribuída ao C-O-C, a banda em 2880-2890 cm⁻¹ é atribuída á grupos CH, bandas em 1605, 1540 e 870 cm⁻¹ são devido às estruturas de aromáticos, tais como C=C do anel benzênico. [Li, 2012].

Nas amostras tratadas com o revestimento de TEVS, observou-se o surgimento de uma banda em 765 cm⁻¹ que está relacionada ao Si-C [Gwon, 2010] e um aumento na intensidade da banda próximo a 3500 cm⁻¹, que pode ser decorrente da presença de grupos terminais de OH do organossilano hidrolisado. Após o tratamento químico, observa o desaparecimento de várias bandas características do PU, que pode ser

decorrente do método de ensaio utilizado (FTIR-ATR), em que a profundidade de penetração do feixe interferir na leitura das ligações existentes no PU com o revestimento hidrofóbico.

A Figura 73 apresenta a análise de degradação térmica do PU3, antes e após o revestimento com organosilano. São observados dois estágios de perda de massa para o PU, o primeiro entre 280 a 318°C e o segundo de 364 a 400°C. Segundo Gu & Sain (2013), a primeira etapa de degradação do poliuretano ocorre na quebra das ligações do isocianato e álcoois, já no segundo evento ocorre a degradação dos segmentos dos segmentos flexíveis do polioliol, destacando-se uma maior estabilidade térmica pelo deslocamento a temperaturas maiores. Após o revestimento, observa-se principalmente um aumento no teor de cinzas, após exposição ao teste de degradação térmica. Este aumento no teor de cinzas refere-se a camada do revestimento ser composta por grupos silicatos, que não degradam na temperatura em que o material foi exposto.

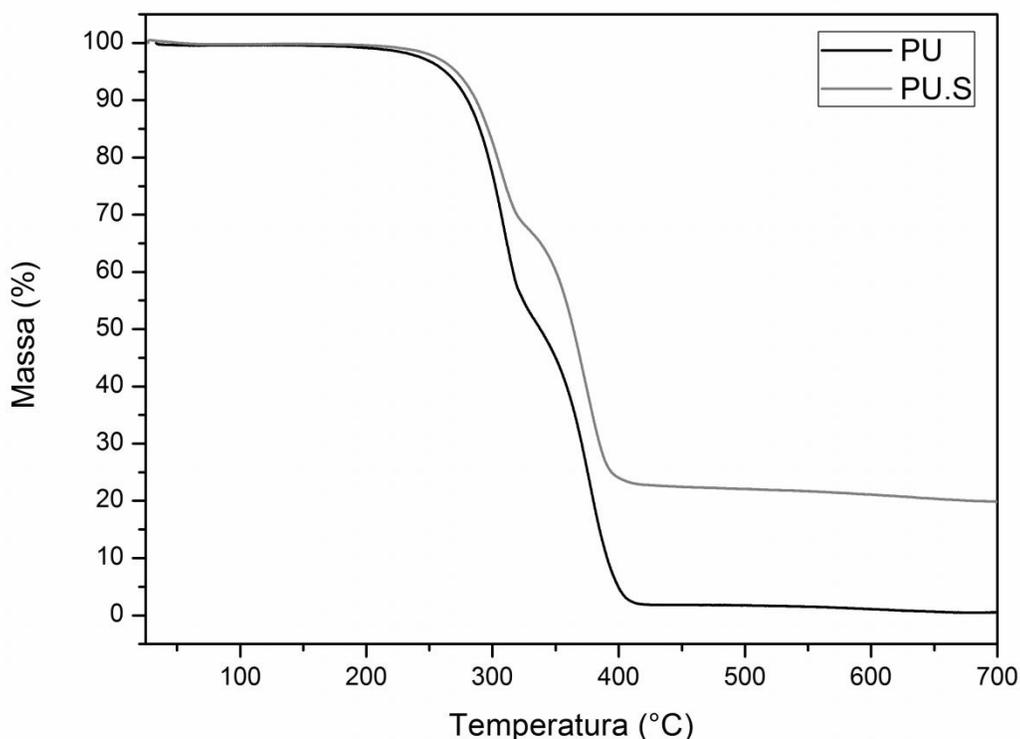


Figura 73: Análise térmica do PU3, antes e após o revestimento com organosilano.

A etapa seguinte apresenta dos dados da capacidade de sorção das espumas de PU com o revestimento hidrofóbico. A capacidade de sorção das espumas sem o revestimento de organosilano não foi quantificada em função da dificuldade de infiltração das espumas no meio oleoso. Este fenômeno está associado com a tensão superficial do óleo e afinidade química da espuma, conforme visualizado na Figura 74.

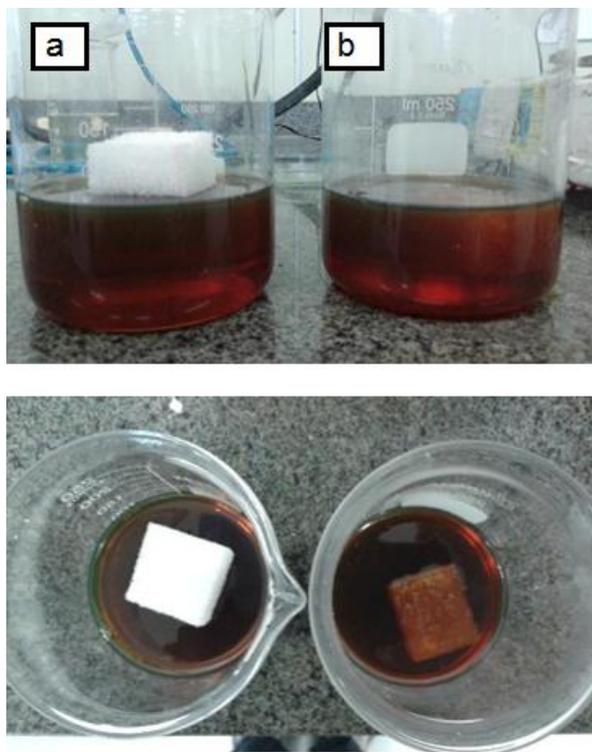


Figura 74: Influência da tensão superficial no ensaio de sorção estática da (a) espuma de PU sem tratamento e (b) PU com revestimento de TEVS.

Tanobe (2007) cita que, a tensão superficial de um líquido está diretamente relacionada com a molhabilidade dos diferentes substratos. Em um meio poroso, a maior molhabilidade se dará pelo líquido cujo quociente de tensão superficial e viscosidade seja maior, para uma mesma temperatura. Com o aumento do grau de hidrofobicidade da espuma após o tratamento químico com organosilanos, o efeito da tensão superficial é reduzido, pois ambas as fases possuem maior interação química, fazendo com a espuma revestida com o organosilano consiga afundar no óleo em um tempo reduzido, quando comparado a espuma sem revestimento.

O mesmo efeito foi reportado por Liu et al. (2013), no qual observaram que espumas de PU revestidas com grafeno possuem uma capacidade de infiltração mais rápida quando comparado com espumas convencionais de PU. As espumas convencionais de PU, sem nenhuma força externa, após 24 horas de exposição não foram completamente submersas no óleo. Enquanto que, com as espumas de PU com revestimento hidrofóbico, era necessário apenas 20 a 40 segundos para a total submersão da espuma no óleo. Este fenômeno foi atribuído a maior oleofilicidade da espuma revestida com grafeno ter mais afinidade química com os óleos.

A Figura 75 apresenta o gráfico da capacidade de sorção estática, com diferentes tipos de óleos, para as espumas de PU com diferentes densidades. Primeiramente, observa-se maior capacidade de sorção das espumas de PU com óleos mais viscosos. Este fenômeno é principalmente atribuído a dessorção de óleo após a retirada do sistema. Óleos mais viscosos tem maior dificuldade de escoar para fora da espuma e necessitam de mais tempos para dessorção, assim uma maior quantidade de óleo fica retida no interior da espuma. Como o tempo de dessorção adotado foi de 30 s para todas as amostras, era esperado que as espumas apresentassem maior capacidade de sorção para óleos mais viscosos. Tanobe (2007) cita que o processo de sorção tem sua eficiência influenciada diretamente pela viscosidade do óleo, sendo que, óleos com alta viscosidade possuem maior facilidade de ancoragem e retenção em sistemas poliméricos porosos em comparação a óleos menos viscosos.

Pela Figura 75, é possível observar que a maior capacidade de sorção do óleo de menor viscosidade (querosene) é atribuída à amostra PU3, enquanto a maior capacidade de sorção do óleo SAE 5W30 é atribuída ao PU2. Para óleos com viscosidade intermediária, como no caso do óleo de soja, as amostras PU2 e PU3 apresentaram resultados similares.

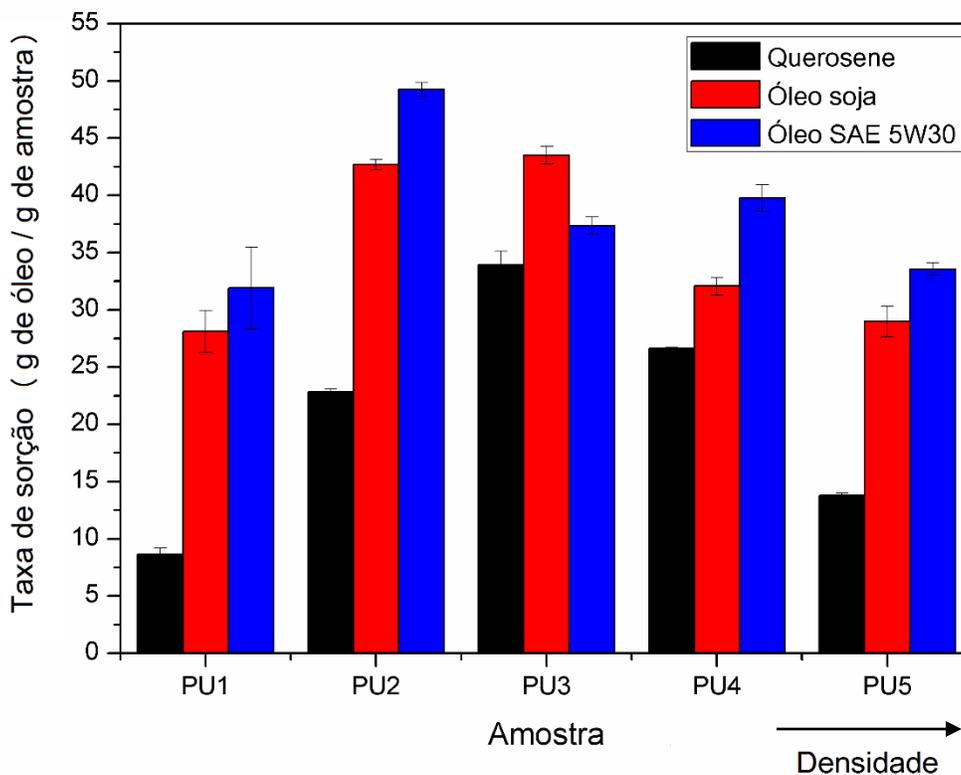


Figura 75: Capacidade de sorção de óleo das espumas de PU, realizado pelo método de sorção estático.

Duong & Burford (2006) estudaram o efeito da capacidade de sorção de espumas de PU, avaliando a densidade de espumas de PU, as viscosidades dos óleos e da temperatura no comportamento de sorção de óleos em diferentes espumas de poliuretanos. Eles reportaram que a capacidade de sorção aumenta significativamente com a diminuição da densidade das espumas, devido ao aumento do número de células abertas e, que esse comportamento depende também da viscosidade do óleo, bem como da temperatura do óleo (temperatura do ensaio).

Os dados apresentados na Figura 75 expressam a capacidade de sorção em grama de óleo por grama de sorvente, ou seja, com o aumento da densidade da espuma, existe uma tendência da capacidade de sorção diminuir, pois o aumento na massa da amostra (volume constante) está diretamente relacionado com a capacidade de sorção da espuma. Para avaliar a capacidade de coleta de óleo por unidade de

volume do sorvente, é apresentado na Figura 76 a quantidade de óleo, em gramas, coletada por corpo de prova com mesmas dimensões.

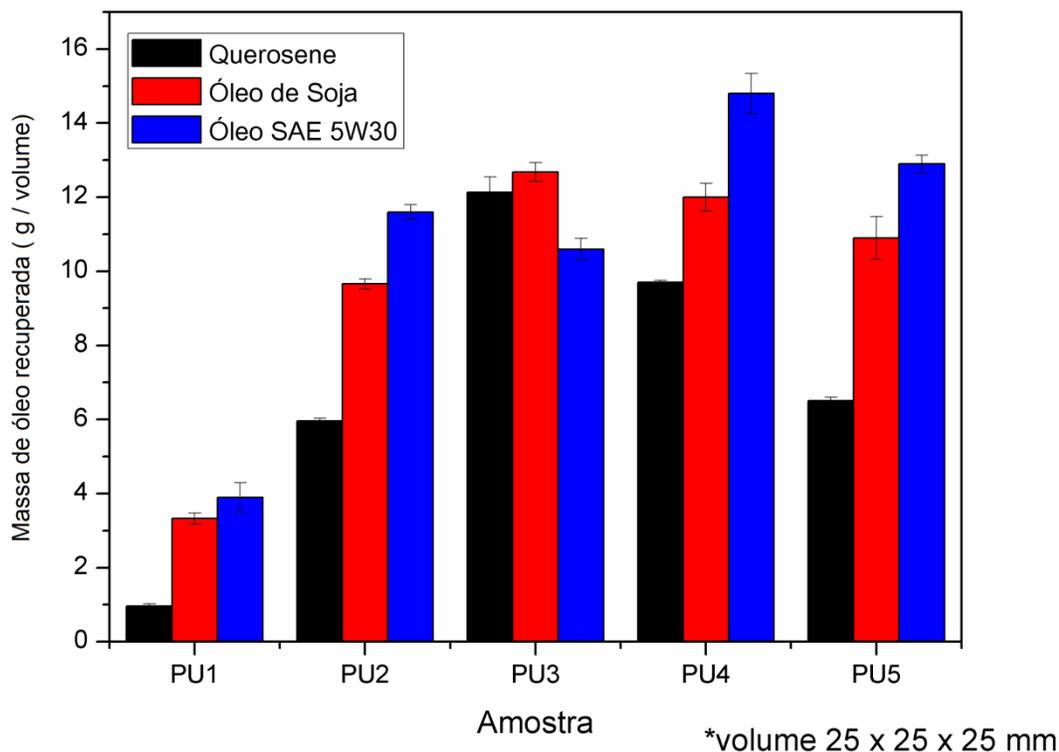


Figura 76: Capacidade de coleta de óleo, considerando o mesmo volume para as diferentes espumas.

Observa-se que as maiores capacidades de coleta de óleo de maior viscosidade (SAE 5W30) é atribuído à amostra PU4. Para o querosene a maior retenção de óleo foi observado na amostra PU3, e para o óleo de soja, a maior capacidade de coleta de óleo também observado nas amostras PU3 e PU4.

Na amostra PU1, a capacidade sorção e coleta do querosene foi inferior às demais amostras. Este fenômeno é atribuído ao maior tamanho de células, bem como menor fração de sólidos, dificultar a retenção deste óleo de baixa viscosidade no interior da espuma após a retirada do sorvente do meio oleoso.

A Figura 77 apresenta a capacidade de coleta de óleo (SAE 5W30) no ensaio de sorção dinâmico (água e óleo). A maior capacidade de coleta de óleo foi observada na

amostra PU2, provavelmente pela facilidade de migração do óleo para dentro do sistema e em função do baixo tempo de exposição (1 min) da espuma no sistema água e óleo em agitação. Em todas as amostras, a quantidade de água retirada junto com o óleo dos sorventes foi inferior a 0,5 g.

Não foi possível observar, em nenhuma das amostras de PU, uma capacidade total de coleta de óleo, ou seja, a coleta de 12 g (100%) de óleo, pois pequenas frações do óleo ficam aderidos à parede do béquer durante o ensaio e também na estrutura sólida da espuma de PU após retirada do óleo da espuma por compressão.

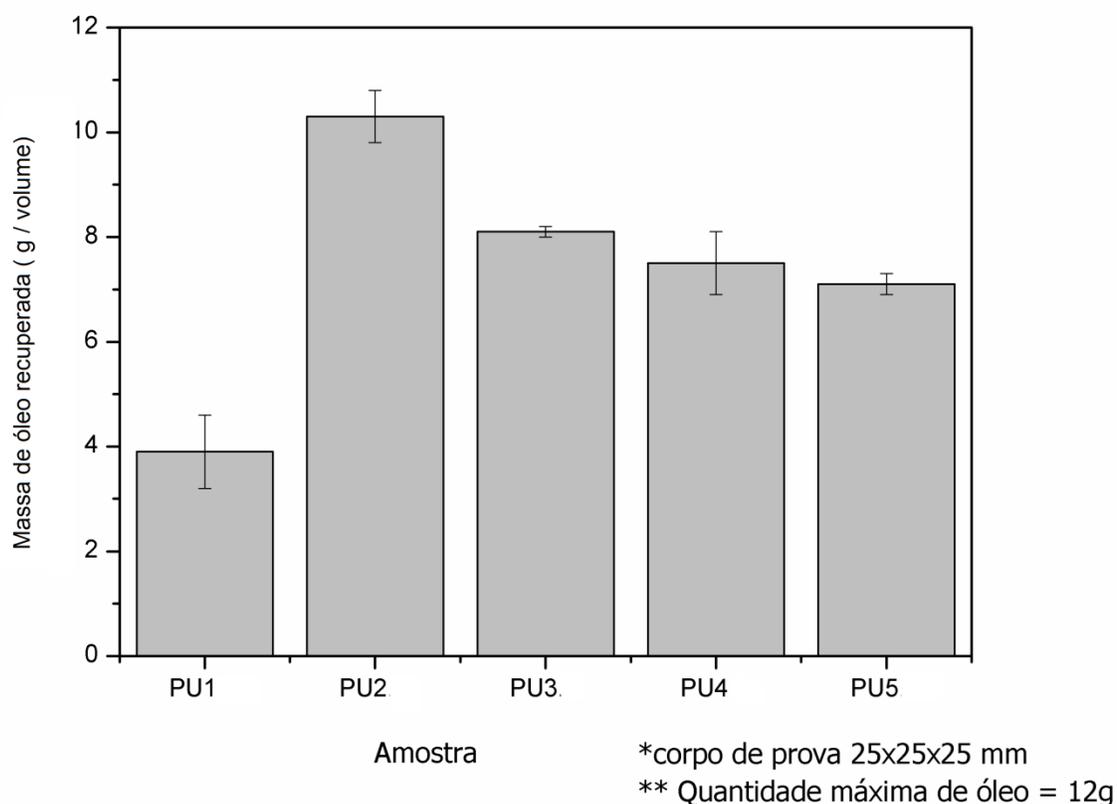


Figura 77: Capacidade de coleta de óleo pelo método de sorção dinâmico.

8.3.2 Caracterização das espumas de PU com celulose

A Figura 78 apresenta as densidades das espumas de PU reforçadas com diferentes teores de celulose e tratamento químico com organosilano. É possível observar uma tendência de aumento na densidade com o aumento do teor de celulose. Com a adição da celulose ao polioliol, proporcionalmente ocorre o aumento da viscosidade na fase, o que impactará na restrição da capacidade de expansão da espuma, aliado ao fato de que as fibras de celulose ocupam os espaços vazios dentro das moléculas do poliuretano e podem promover um aumento na densidade da espuma [Hussain, 2015]. Após o revestimento com o organosilanos, é possível observar um aumento na densidade das espumas, semelhante ao fenômeno já observado anteriormente, com destaque na similaridade na densidade das amostras PU.C20, PU.C30 e PU.C40 após o revestimento hidrofóbico.

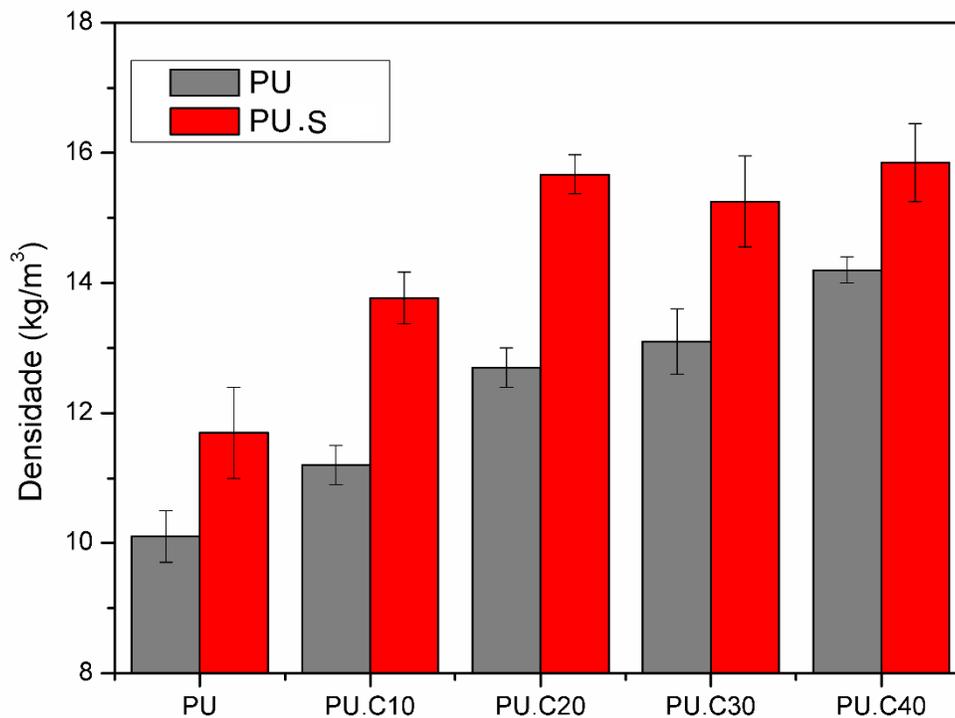


Figura 78: Densidade das espumas de PU com diferentes teores de celulose, com e sem revestimento de organosilano.

Na Figura 79 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV das espumas reforçadas com diferentes teores de celulose. Nenhuma alteração significativa é observada na morfologia das células das espumas de PU com diferentes teores de celulose.

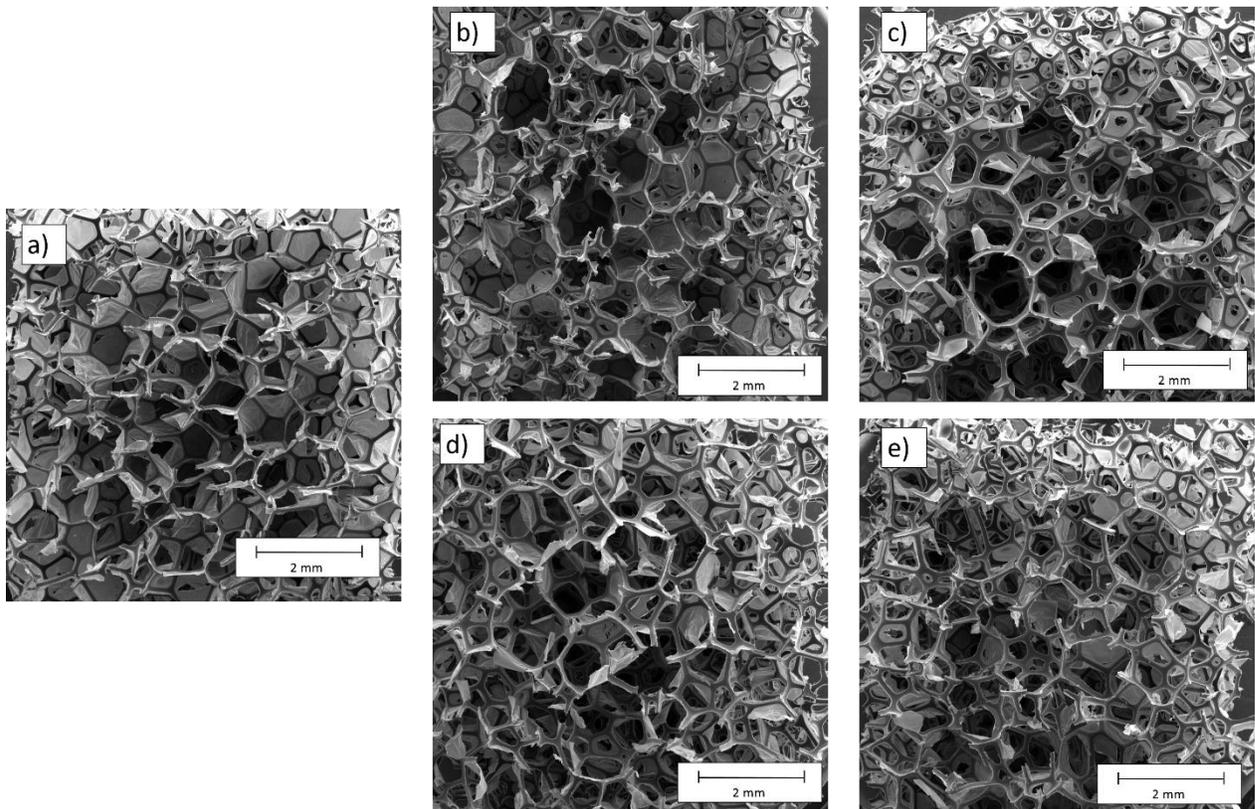


Figura 79: Micrografias obtidas por MEV da morfologia das espumas (a) Pu; (b) PU.C10; (c) PU.C20; (d) PU.C30 e (e) PU.C40.

A Figura 80 apresenta a curva de tensão x deformação das espumas de PU com diferentes teores de celulose. É possível observar uma tendência no aumento da resistência mecânica por compressão, com o aumento de teor de celulose na composição das espumas. Segundo Hussain & Kortschot (2014), fibras curtas quando adicionadas na composição de espumas de poliuretano, ficam depositadas preferencialmente no interior da matriz do polímero, no contorno das células, conforme observado pela micrografia obtida por MEV, apresentado na Figura 81.

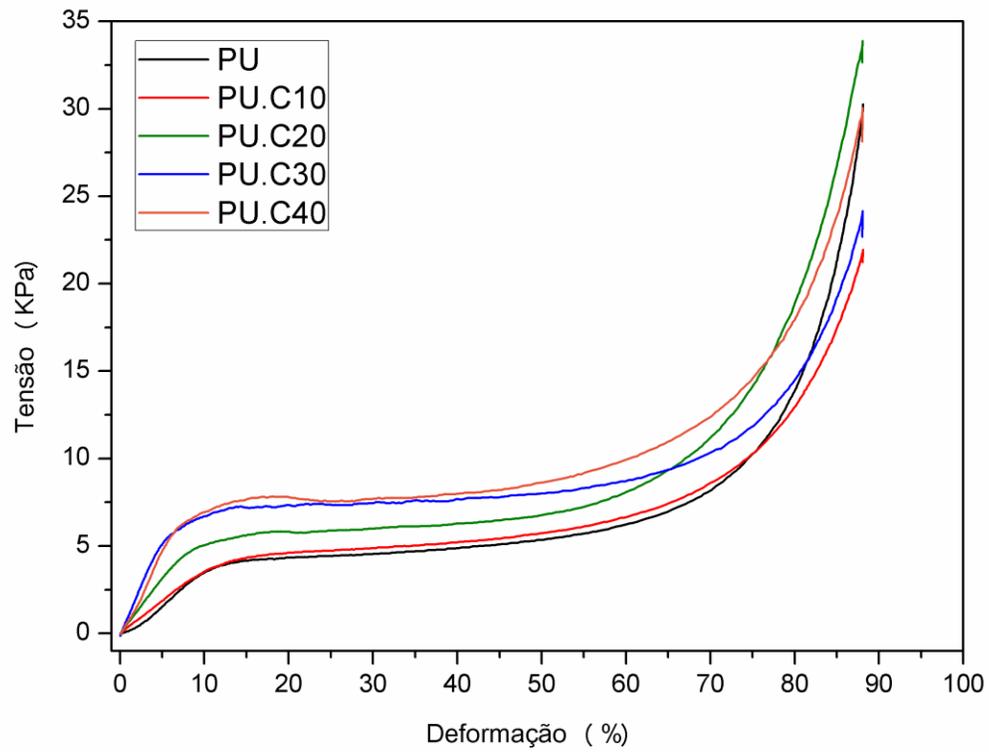


Figura 80: Tensão x deformação das espumas de PU com diferentes teores de celulose.

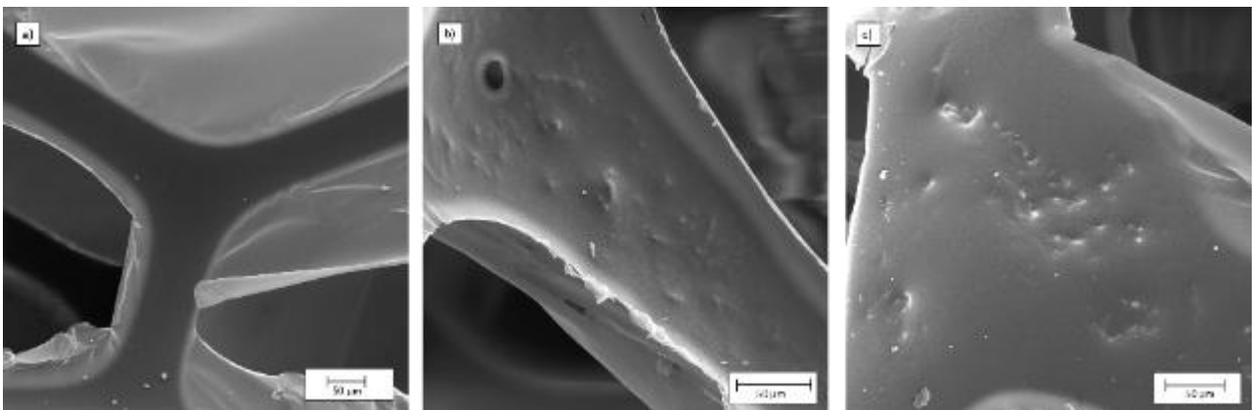


Figura 81: Microscopia obtida por MEV apresentado o detalhe nas bordas das células das espumas de (a) PU e (b) e (c) PU.C40 (sem revestimento).

Como a celulose possui uma grande concentração de grupos hidroxilados em sua estrutura química, é reportado que a mesma possui forte interação com o polioliol, utilizados na formulação das espumas de PU, e isto promove um efeito de reforço e enrijecimento da matriz polimérica [Hussain, 2014]. A morfologia das células, nas espumas de PU com diferentes teores de celulose não alterou significativamente, o que leva a dedução de um enrijecimento da matriz polimérica aliado ao aumento da densidade das espumas com a presença das fibras de celulose, serem os principais fatores contribuintes para o aumento da resistência à compressão das espumas de PU reforçadas com diferentes teores de celulose. A Figura 82 ilustra a possível dispersão das fibras no contorno das células de uma espuma de PU reforçada com fibras curtas de celulose.

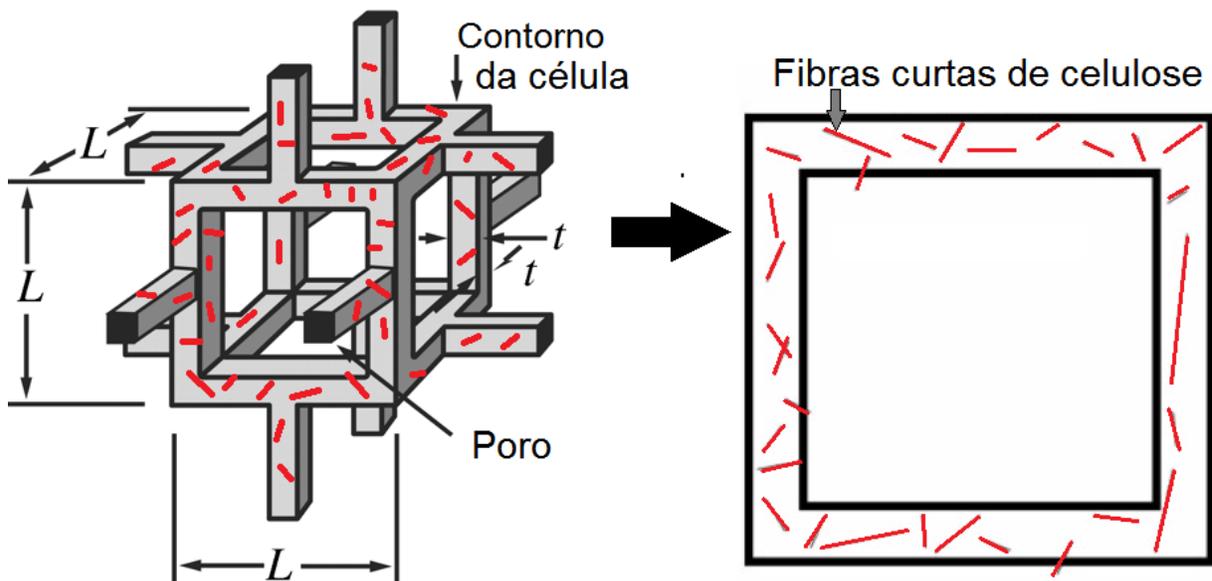


Figura 82: Representação da estrutura de uma célula unitária de uma espuma de PU reforçada com celulose [Adaptado de Hussain, 2014; Ashby, 2006].

A Figura 83 apresenta os termogramas de degradação das espumas de PU com e sem celulose, e sem tratamento químico de silanização. São observados dois estágios de perda de massa para o PU, conforme descrito anteriormente. Com o aumento do teor de celulose, é observado um aumento na temperatura de degradação no segundo evento do termograma de degradação. Segundo Borsoi et al. (2016), na degradação da celulose microcristalina por termogravimetria, em atmosfera de N_2 e taxa de $10^\circ C/min$, o evento principal de degradação ocorre na faixa de temperatura de 338 a $376^\circ C$, o que justificaria o aumento da temperatura de degradação neste segundo evento com o aumento do teor de celulose nas espumas de PU. Também está associado o fato que a celulose é inserida na formulação juntamente com o polioliol, o que pode levar a uma forte interação entre essas fases.

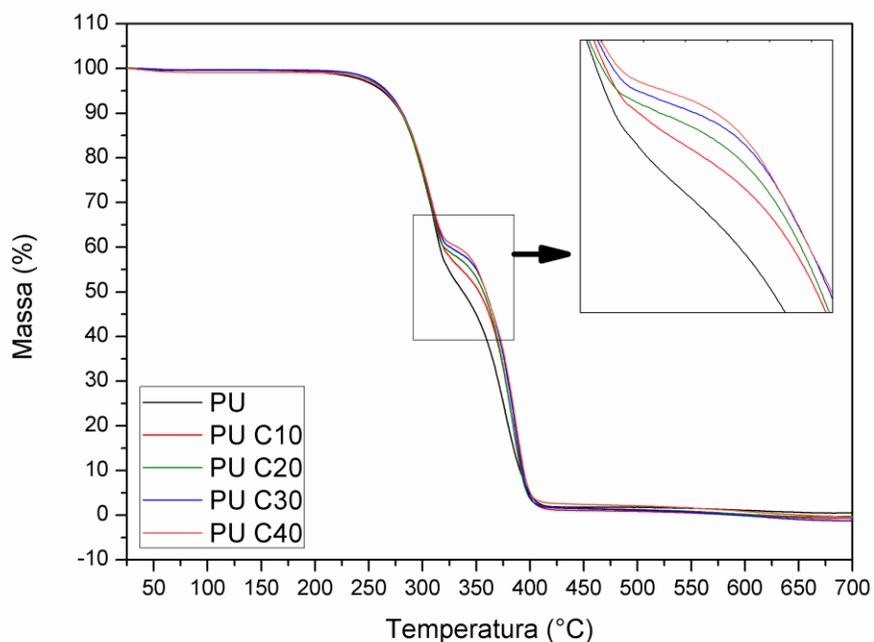
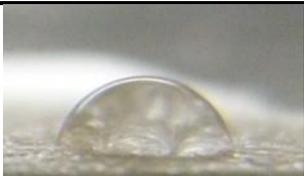
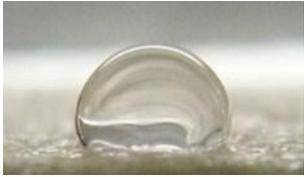
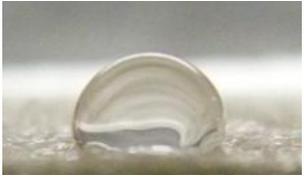
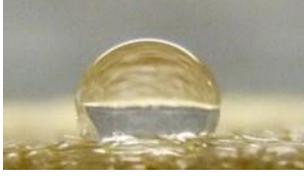
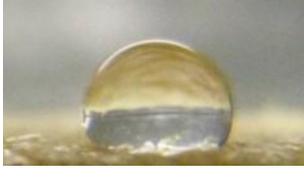
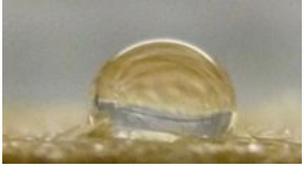
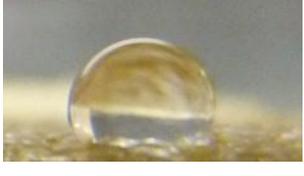
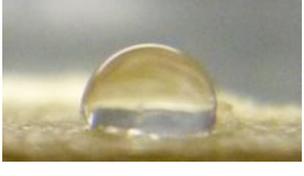
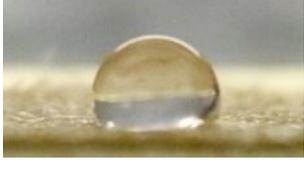
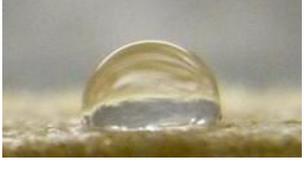


Figura 83: Termogramas de degradação das espumas de PU com diferentes teores de celulose (sem revestimento).

O caráter hidrofóbico das espumas de PU foi determinado pela medida do ângulo de contato da sua superfície (prensada) com a água (líquido polar), o qual é definido

como o ângulo entre a superfície sólida e a linha tangente da fase líquida na interface da fase sólida. A Tabela 12 apresenta os valores do ângulo de contato das espumas de PU.

Tabela 12: Ângulo de contato das espumas de PU com e sem revestimento e diferentes teores de celulose.

Amostra	Ângulo		Ângulo	
	(t=0 minutos)		(t=5 minutos)	
PU		77,8°		49,5°
PU.S		110,2°		105,7°
PU.C10.S		121,4°		116,4°
PU.C20.S		117,3°		107,2°
PU.C30.S		116,1°		106,3°
PU.C40.S		116,6°		107,1°

S= amostras com organossilano

O ângulo de contato obtido em todas as amostras silanizadas com o líquido de máxima tensão superficial (água) foi superior a 110° , no instante $t=0$, indicando apresentar uma superfície com características hidrofóbicas. As espumas reforçadas com celulose apresentaram um leve aumento no ângulo, provavelmente em função da maior interação da superfície da espuma com o organosilano.

O ângulo de contato da água com a superfície do substrato está relacionado com os grupos funcionais presentes nas superfícies sólida da espuma de PU. Após os 5 minutos em que transcorreu o ensaio, as medidas das gotas de água na espuma de PU silanizada apresentaram um leve decréscimo no ângulo de contato em relação ao $t=0$, provavelmente em função da migração da água para dentro da estrutura porosa compensada [WU, 2013]. A espuma sem o tratamento químico apresentou maior migração da água para o interior da espuma após 5 minutos.

De acordo com os resultados todas as amostras tratadas com o organosilano apresentaram caráter hidrofóbico. Segundo Cunha et al. (2010), a hidrofobicidade de um material pode ser avaliada pelo ângulo de contato de uma gota de água depositada em sua superfície. Quando este ângulo de contato for maior que 90° é conveniente defini-lo como hidrofóbico. Quanto maior o ângulo de contato, considerando a água como o fluido, maior será seletividade e a interação da espuma com o óleo, possibilitando maior eficiência na remoção do óleo, bem como desempenhando importante etapa no início do processo de sorção do mesmo [WU, 2013].

As Figuras 84 e 85 apresentam a capacidade de sorção estática e coleta de óleo das espumas de PU com diferentes de teores de celulose, revestidas com organosilano e avaliando a influência de diferentes tipos de óleos. Conforme resultados anteriores, a capacidade de sorção está associada à viscosidade do óleo e densidade da espuma.

Com o aumento do teor de celulose nas espumas de PU, observa-se uma tendência de diminuição na capacidade de sorção em todos os óleos. Esta redução na capacidade de sorção está diretamente associada ao aumento da densidade das espumas com o aumento do teor de celulose, visto que a morfologia da estrutura células das espumas foi semelhante, conforme observado na Figura 79.

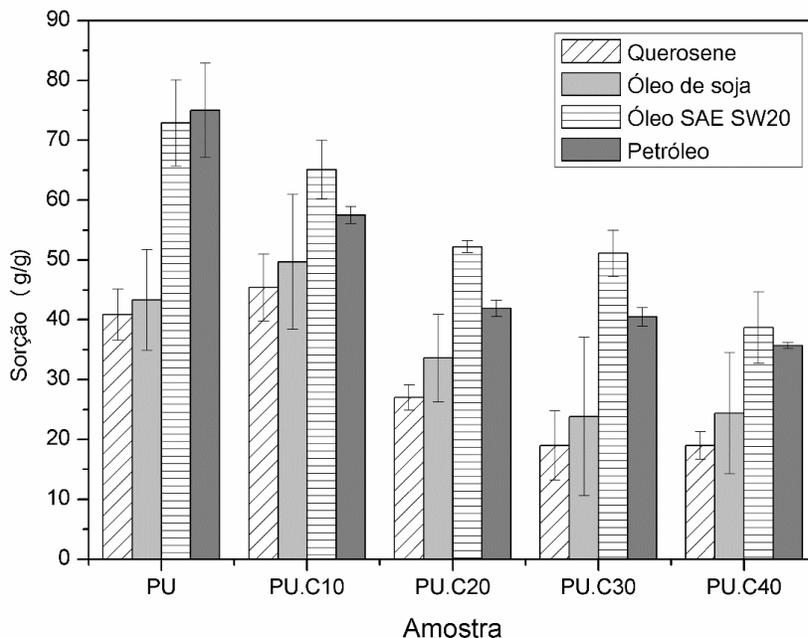


Figura 84: capacidade de sorção estática das espumas de PU com diferentes teores de celulose.

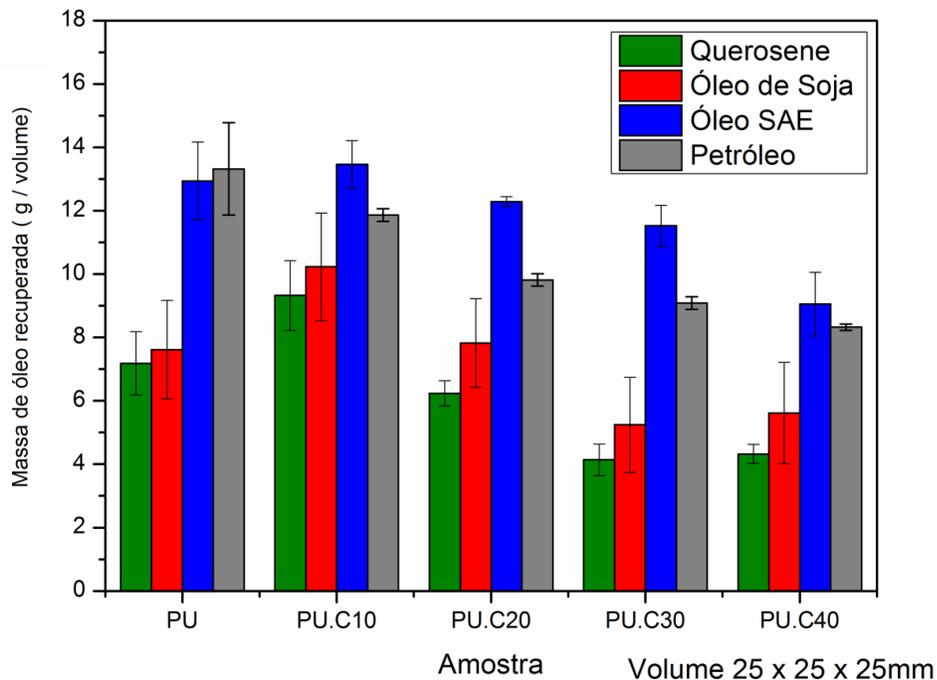


Figura 85: Coleta de óleo, em gramas, das espumas de PU com diferentes teores de celulose e revestidas com organosilano.

A Tabela 13 apresenta a capacidade de sorção de alguns dos principais trabalhos científicos sobre sorventes para óleos. Comparando com os principais relatos sobre sorventes abordados no meio científico, principalmente com espumas de poliuretano, as espumas desenvolvidas neste trabalho apresentaram similaridades nas capacidades de sorção com alguns trabalhos, e em alguns casos, capacidade superior de sorção, o que torna este um material promissor na remediação de áreas degradadas por derramamento de óleos.

Tabela 13: Capacidade de sorção de principais trabalhos reportados.

Material	Tipo de óleo	Capacidade de sorção	Forma	Referência
PU	Diesel - querosene	50 – 47 x	Espuma de PU tratado quimicamente com metacrilato de laurilo (LMA)	Li, 2012
PU	Óleo cru	59 x	Espumas de PU revestidas com PS	Tanobe, 2007
PU	Óleo cru - gasolina	30 - 39 x	Espumas de PU revestida com organossilano	Peng, 2014
PU	Óleo de motor, soja e diesel	60, 54, 50 x	Espumas de PU revestidas com grafeno	Li, 2015
PU	Óleo lubrificante - octano	19 - 13 x	Espumas de PU tratadas quimicamente com AgNO ₃ e ácido dodecanóico	Zhu, 2011
PU	Óleo motor - clorofórmio	100 - 160 x	Espuma de PU revestida com grafeno	Liu, 2013
Fibras de Paina	Querosene – óleo de motor SAE 90	21 – 33 x	Fibras em envelope	Zimmermann, 2014
Celulose acetilada	Motor	20 x	Fibras em envelope	Zimmermann, 2014
PP	Óleo leve	10 x	Fibras / manta	Adebajo, 2003; Choi, 1992
PP	Óleo cru	9 x	Não tecido	Wei, 2003

8.4 Conclusões parciais

- A eficiência da capacidade de sorção de uma espuma de PU ao óleo está diretamente associada com sua densidade e estrutura celular, bem como a relação com a viscosidade do óleo.
- Em geral, quanto maior a densidade da espuma de PU, menor é a capacidade de sorção, em função da menor fração de teores vazios dentro da estrutura porosa da espuma. Porém, espumas com densidade baixa, a capacidade de sorção e coleta de óleo também apresentou valores baixos, em função da estrutura celular da espuma ser composta predominantemente por células grandes, e com isso facilitar a dessorção e escoamento do óleo após a retirada da espuma do meio oleoso.
- O tratamento químico facilita a imersão da espuma de PU no meio oleofílico em comparação com a espuma de PU não revestida com organosilano.
- A presença da celulose microcristalina na composição das espumas de PU impactou no aumento da densidade e resistência mecânica por compressão das espumas, porém, observou-se um decréscimo na capacidade de sorção e coleta de óleo com o aumento do teor de celulose.

8.5 Referências

Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Ben Salah, A.; Belgacem, M. N.; Gandini, A. Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose. *Langmuir*, v. 18, p. 3203-3208, 2002.

Adebajo, M.O.; Frost, R.L.; Kloprogge, J.T.; Carmody, O.; Kokot, S. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *Journal of Porous Materials*, v.10, p. 159–170, 2003.

Armenta, J.L.R.; Heinze, T.; Martínez, A.M.M. New polyurethane foams modified with cellulose derivatives. *European Polymer Journal*, v. 40 (12), p. 2803–2812, 2004.

Ashby, M.F. The properties of foams and lattices. *Philosophical Transactions of the*

Royal Society A, v. 364, p. 15-30, 2006.

Atta, A.M.; Brostow, W.; Datashvili, T.; El-Ghazwy, R. A.; Lobland, H.E.H.; Hasana, A.M.; Perez, J.M. Porous polyurethane foams based on recycled poly(ethylene terephthalate) for oil sorption. *Polymer International*, v. 62(1), p. 116-126, 2013.

Bai, Y.; Bai, Q. *Subsea Pipeline Integrity and Risk Management - Chapter 18: Oil Spill Response Plan*. Ed. Elsevier, p. 377-390, 2014.

Bayat, A.; Aghamiri, S.F.; Moheb, A.; Vakili-Nezhadd, G.R. Oil Spill Cleanup from Sea Water by Sorbent Materials. *Chemical Engineering & Technology*, v. 28(2), p. 1525-1528, 2005.

Borsoi, C.; Zimmermann, M.V.G.; Zattera, A.J.; Santana, R.M.C.; Ferreira, C.A. Thermal degradation behavior of cellulose nanofibers and nanowhiskers. *Journal of Thermal Analyses and Calorimetria*, *In Press*, 2016.

Clarke, J.W.; Bordado, J.C.M.; Correia, C.S.R.B.; Correia, N.D.S. Oil absorbing foam. International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty (PCT). Patent number: PCT/EP 2007/008813, October, 2007.

Choi, H.M.; Cloud, R.M. Natural sorbents in oil spill cleanup. *Environmental Science and Technology*, v; 26(4), p. 772, 1992.

Chung, S.; Suidan, M.T.; Venosa, A.D. Partially Acetylated Sugarcane Bagasse for Wicking Oil from Contaminated Wetlands Sugarcane. *Chemical Engineering Technology*, v. 34(12), p. 1989–1996, 2011.

Cunha, A. G.; Freire, C.; Silvestre, A; Neto, C.P.; Gandini, A.; Belgacem M. N.; Chaussy, D.; Beneventi, D. Preparation of highly hydrophobic and lipophobic cellulose fibers by a straightforward gas–solid reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 344, p 588–595, 2010.

Duong, H.T.T.; Burford, R.P. Effect of Foam Density, Oil Viscosity, and Temperature on Oil Sorption Behavior of Polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, p. 360

–367, 2006.

Elliott, J A.; Windle, A. H.; Hobdell, J. R.; Eeckhaut, G.; Oldman, R. J; Ludwig, W; Boller, E; Cloetens, P; Baruchel, J. In-situ deformation of an open-cell flexible polyurethane foam characterised by 3D computed microtomography. *Journal of Materials Science*, v. 37, p. 1547-1555, 2002.

Lu, N.; Oza, S. Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications. *Composites Part B*. V. 44, p. 484–490, 2013.

Ferreira, E.M.M. Uso de Espuma de Poliuretano na Extração de Índio de Meio Iodeto. Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

Gibson, L.J. *Cellular solids : structure and properties*. New York: Cambridge University Press, 1997.

Gibson, L.J.; Ashby, M.F. *Cellular Solids, Structure and Properties*, 2nd edition, Cambridge, U.K: Cambridge University Press, 2001.

Gibson, L.J. Biomechanics of cellular solids. *Journal of Biomechanics*, v. 38(3), p. 377–399, 2005.

Gwon, J.G.; Lee, S.Y.; Doh, G.H.; Kim, J.H. Characterization of chemically modified wood fibers using FTIR spectroscopy for biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 116, p. 3212-3219, 2010.

Gu, R.; Sain, M.M. Effects of Wood Fiber and Microclay on the Performance of Soy Based Polyurethane Foams. *Journal of Polymer Environmental*, v. 21, p.30–38, 2013.

Hatchett, D.W.; Kodippili, G.; Kinyanjui, J.M.; Benincasa, F.; Sapochak, J.M. FTIR analysis of thermally processed PU foam. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, p. 555 – 561, 2005.

Hussain, S. Modulus of Fibre Reinforced Soy-Based Polyurethane Foams. PhD thesis. Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Toronto, 2014.

Hussain, S.; Kortschot, M.T. Polyurethane foam mechanical reinforcement by low-aspect ratio micro-crystalline cellulose and glass fibres. *Journal of Cellular Plastics*, v. 51(1), p. 59–73, 2015.

Iost, C.A.R.; Raetano, C.G. Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfatantes em superfícies artificiais e naturais. *Engenharia Agrícola*, v. 30(4), p. 670-680, 2010.

Kwong, C.H.; Ng, S.P.; Kan, C.W.; Molina, R. Inducing Hydrophobic Surface on Polyurethane Synthetic Leather by Atmospheric Pressure Plasma. *Fibers and Polymers*, v. 15(8), 1596-1600, 2014.

Król, P.; Król, B. Surface free energy of polyurethane coatings with improved hydrophobicity. *Colloid Polymer Science*, v. 290, p. 879–893, 2012.

Li, H.; Liu, L.; Yang, F. Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, p. 1648–1653, 2012.

Li, H.; Liu, L.; Yang, F. Oleophilic polyurethane foams for oil spill cleanup. *Procedia Environmental Sciences*, v. 18, p. 528-533, 2013.

Li, B.; Liu, X.; Zhang, X.; Chai, W.; Ma, Y.; Tao, J. Facile preparation of graphene-coated polyurethane sponge with superhydrophobic/superoleophilic properties. *Journal of Polymer Research*, v. 22, p. 190, 2015.

Lim, T.T.; Hunag, X. Evaluation of kapok (*Ceibapentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic–oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. *Chemosphere*, v. 66, p. 955–963, 2007.

Liu, Y.; Ma, J.; Wu, T.; Wang, X.; Huang, G.; Liu, Y.; Qiu, H.; Li, Y.; Wang, W.; Gao, J. Cost-Effective Reduced Graphene Oxide-Coated Polyurethane Sponge As a Highly

Efficient and Reusable Oil-Absorbent. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 5, p. 10018-10026, 2013.

Organization Of The Petroleum Exporting Countries (OPEC). *World Oil Outlook*. Viena, OPEC, 2012. Disponível em:

www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO2012.pdf. Acesso em: 22 setembro de 2016.

Payne, K.C.; Jackson, C.D.; Aizupurua, C.E.; Rojas, O.J.; Hubbe, M.A. Oil Spills Abatement: Factors Affecting Oil Uptake by Cellulosic Fibers. *Environmental Science and Technology*, v. 46(14), p. 7725–7730, 2012.

Pedrozo, M.F.M.; Barbosa, E.M.; Corseuil, H.X.; Schneider, M.R.; Linhares, M.M. Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. *Série Cadernos de Referência Ambiental*, v. 12, 2002.

Peng, L.; Yuan, S.; Yan, G.; Yu, P.; Luo, Y. Hydrophobic Sponge for Spilled Oil Absorption. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131(20), p. 40886, 2014.

Reynolds, J.G.; Coronado, P.R.; Hrubesh, L.W. Hydrophobic aerogels for oil-spill clean up – synthesis and characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 293(1-3), p. 127-137, 2001.

Salon, M.C.B.; Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Begacem, M.N.; Gandini, A. Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 289, p. 249-261, 2005.

Saha, M.C.; Mahfuz, H.; Chakravarty, U.K.; Uddin, M.; Kabir, Md.E.; Jeelani, S. Effect of density, microstructure, and strain rate on compression behavior of polymeric foams. *Materials Science and Engineering A*, v. 406, p. 328–336, 2005.

Shenkman, L.; Stokstad, E. Gulf oil disaster. *AAAS*, v. 328, p. 1214-125, 2010.

Tanobe, V.O.A. Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos

flexíveis para o setor do petróleo. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

Thomson, T. Foam composite for absorption of hydrocarbon and process for making same. International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty (PCT). Patent number: PCT/US2005, Fevereiro, 2005.

Ulman, A. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Corporate Research Laboratories, Rochester, New York, p. 48-58, 1991.

Univar. Guia técnico de espumas flexíveis. Disponível em: www.univar.com/pt-BR/Brazil/Industries/~//media/PDFs/BR%20Region%20PDFs/Catalogos/POLYURETHANE/COMPONENTES/Espumas%20Flexiveis.ashx. Acesso 23 de setembro de 2016.

Wei, Q.F.; Mather, R.R.; Fotheringham, A.F.; Yang, R.D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. *Marine Pollution Bulletin*, v. 46, p. 780–783, 2003.

Wu, Z.; Li, C.; Liang, H.; CHEN, J.; YU, S. Ultralight , Flexible , and Fire-Resistant Carbon Nanofiber Aerogels from Bacterial Cellulose. *Angewandte*, 2997–3001, 2013.

Xie, X.; Ye, M.; Hu, L.; Liu, N.; McDonough, J.R.; Chen, W.; Alshareef, H.N.; Criddle, C.S.; Cui, Y. Carbon nanotube-coated macroporous sponge for microbial fuel cell electrodes. *Energy Environmental Science*, v. 5, p. 5265, 2012.

Zimmermann, MVG; Macedo, V; Zattera, AJ; Santana, RMC. Avaliação da eficiência de diferentes tratamentos químicos na celulose para utilização como adsorventes de óleos. XII Ibero American Congresso on Polymers (SLAP), Porto de Galinhas/PE – Outubro/2014.

Zimmermann, MVG; Macedo, V.; Pereira, PB; Zattera, AJ; Santana, RMC. Caracterização da Fibra de Paina e Avaliação da Capacidade Adsorvente de Óleos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Cuiaba/MT – Novembro/2014.

Zhu, Q.; Pan, Q.; Liu, F. Facile Removal and Collection of Oils from Water Surfaces through Superhydrophobic and Superoleophilic Sponges. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 115, p. 17464-17470, 2011.

9. INTEGRAÇÃO DOS CAPÍTULOS E CONCLUSÕES GERAIS

Micro e nanofibras de celulose foram reportadas como materiais promissores na modificação da estrutura celular de espumas poliméricas, pois atuam como agentes nucleação heterogêneos durante a expansão do material polimérico. Durante a expansão, o gás oriundo do agente expensor tende a migrar para a região de menor energia, que está localizado preferencialmente na região da interface entre o polímero e a fibra vegetal, induzindo o crescimento de uma célula a partir deste local. Com a diminuição do tamanho da partícula, obtém-se maior área de contato entre as fibras e a matriz polimérica, ou seja, é possível induzir a formação de um maior número de células por volume e de menor tamanho com um baixo teor de cargas.

O método de incorporação de micro e nanofibras de celulose na matriz polimérica também pode exercer grande influência na dispersão das fibras, e concomitante a isto afetar na nucleação das células durante a expansão da espuma. A celulose, em função da grande concentração de hidroxilas na estrutura química, quando seca por métodos convencionais como evaporação de solvente, tende a perder sua escala nanométrica, por ocorrência de aglomerados de fibras. Assim, torna-se necessário métodos de secagem como extração supercrítica ou liofilização. A incorporação de celulose em uma matriz polimérica, sem a realização da etapa de secagem, com o uso de aditivos surfactantes e dispersantes é atrativa, pois evita a etapa preliminar de secagem, porém está condicionada a incorporação de baixos teores de celulose, e com probabilidade de ocorrer aglomerações durante a incorporação da fibra na matriz polimérica, bem como o uso de polímero não suscetíveis a degradação por hidrólise durante o processamento.

A condição ideal para uso de nanocargas de celulose em espumas poliméricas ocorre quando o sistema possui as fibras bem dispersas ao longo de toda a estrutura da matriz polimérica, porém com uma força de interação entre a fibra e o polímero, na região de interface, moderada, para que deste modo o gás oriundo de agente expensor possa migrar para esta região.

Com a incorporação de micro e nanofibras de celulose em espumas poliméricas, dois mecanismos de alteração da resistência mecânica são observados: (a) pela

modificação da morfologia de células, como tamanho de célula, espessura de contorno das bordas da célula e densidade de células, e (b) pelo enrijecimento da matriz polimérica decorrente da presença das fibras de celulose atuarem como elementos de reforço.

Deste modo, o uso de nanofibras de celulose em composições de espumas poliméricas é atrativa, pois trata-se de uma nanocarga de relativo baixo custo, e de menor abrasividade e densidade quando comparado à cargas inorgânicas convencionalmente utilizadas.

10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO

Capítulo 1

- Avaliar a biodegradação das espumas de PLA, expandidas via expansores químicos e com diferentes tipos de celulose; fazer observações se o uso do azodicarbonamida afeta a capacidade de biodegradação da espuma de PLA;
- Avaliar o uso de PLA, com diferentes *grades* e diferentes viscosidades, utilizando este método de expansão;
- Avaliar as propriedades térmicas e acústicas.

Capítulo 2

- Aplicar de diferentes tratamentos químicos na celulose, como por exemplo, o metacrilato de glicidila, para utilização como em espumas de EVA;
- Aplicar diferentes teores de surfactantes e/ou diferentes tipos de surfactantes para avaliar a dispersão de nanofibras de celulose na matriz polimérica do EVA;
- Avaliar diferentes concentrações de azodicarbonamida e peróxido na composição das espumas poliméricas de EVA;

Capítulo 3

- Avaliar a variação no teor de acetato de vinila da composição do EVA, para produção de espumas produzidas com CO₂ supercrítico;
- Produzir espumas poliméricas com diferentes matrizes poliméricas, reforçadas com nanocelulose e expandidas com CO₂ supercrítico;

Capítulo 4

- Avaliar a capacidade de sorção de óleo das espumas de PU e cinética de sorção, com

diferentes volumes de corpos de prova de espumas de PU;

- Submergir espumas de PU dentro de uma suspensão com nanofibras longas de celulose, e secar o sistema por liofilização, de modo que as fibras fiquem expostas na parede do contorno das células e após tratar com organossilanos;
- Avaliar a capacidade de sorção dinâmica utilizando água marinha;
- Avaliar a degradação das espumas de PU, quando expostas a luz UV e ambientes marinhos;
- Testar outros tratamentos químicos na superfície das espumas de PU, como por exemplo, utilizando estruturas de carbono (grafeno e nanotubos de carbono), materiais poliméricos como politetrafluoretileno PTFE, entre outros;
- Utilização das espumas de PU modificadas como mídias filtrantes em filtros fechados, para promover a separação de água e óleo por filtração.