

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**COMPÓSITOS DE DERIVADOS DA MADEIRA E ESPUMA POLIURETÂNICA  
EXPANDIDA SOB CONFINAMENTO**

EDUARDO FISCHER KERCHE

Porto Alegre, 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**COMPÓSITOS DE DERIVADOS DA MADEIRA E ESPUMA POLIURETÂNICA  
EXPANDIDA SOB CONFINAMENTO**

EDUARDO FISCHER KERCHE

O presente trabalho foi realizado como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, 2020

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (PPGE3M/UFRGS)

Coorientador: Prof. Dr. Rafael de Avila Delucis (PPGECM/UFPel)

Banca examinadora:

Prof. Dr. Otávio Bianchi (PPGE3M/UFRGS)

Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin (PGCEM/UDESC-Joinville/SC)

Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhaes (EMBRAPA florestas/PR)

Prof. Dr. Afonso Reguly  
Coordenador do PPGE3M

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de tudo à minha família, em especial minha mãe (Isabel Cristina Fischer), meu pai (Umberto Kerche), minha irmã (Daphne Kerche), minha avó (Josefina Maria Fischer), minha tia (Márcia Fischer), minha prima (Carine Fischer) e todos familiares envolvidos na minha formação até o momento. Muito obrigado pelo empenho e dedicação durante todos os anos de estudo, sempre me incentivando à busca insaciável pelo conhecimento.

Ao professor Sandro Campos Amico, meu orientador e conselheiro, desde os tempos de graduação, pela parceria, amizade e disposição até o momento.

Ao professor Rafael de Avila Delucis, meu coorientador, por toda partilha de conhecimento, parceria, amizade e dedicação no meu desenvolvimento acadêmico e científico durante a realização do meu mestrado e outros trabalhos em conjunto.

Ao pesquisador Washington Magalhães, pela síntese da nanocelulose fibrilada e ajuda com experimentos e pela parceria na realização de outros trabalhos.

Aos IC's Gabriela Jankee e Dyones Bock pela dedicação e empenho na realização de experimentos e preparação de amostras.

Aos colegas e PG's do Grupo de Pesquisa em Materiais Compósitos (GCOMP/LaPol) pela partilha do conhecimento, companheirismo e ajuda nos momentos de dúvidas e incertezas.

À Universidad Autónoma de Madrid (UAM), pela concessão da bolsa, mesmo que por um breve período, e pelo conhecimento lá adquirido.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos, e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela infraestrutura de trabalho disponibilizada.

Às empresas Evonik Degussa Brasil (sede Americana/SP) e Susano Papel e Celulose, pela doação de reagentes utilizados neste estudo.

Muito obrigado a todos!

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

José de San Martín

## PUBLICAÇÕES RELACIONADAS

**KERCHE, E. F.**; DELUCIS, R.A.; PETZHOLD, C.; AMICO, S. C., Rigid bio-based wood/polyurethane foam composites expanded under confinement. **Journal of Cellular Plastics**, aceito, 2020.

**KERCHE, E. F.**; DELUCIS, R. A.; JANKEE, G. S.; MAGALHAES, W. L. E.; AMICO, S. C., Microfibras de celulose como reforço em bioespumas rígidas poliuretânicas. In: **15° Congresso Brasileiro de Polímeros (15° CBPol)**, 2019, Bento Gonçalves.

## RESUMO

A utilização de espumas rígidas e semi-rígidas de poliuretano (RPUF) vêm crescendo nos últimos anos e a cada dia novas formulações e maneiras de fabricar este material são apresentados. Neste trabalho, RPUF foram sintetizadas utilizando-se um molde fechado para a expansão do material (isto é, sob confinamento) e se avaliou a inserção de duas cargas de origem vegetal (farinha de madeira provinda de resíduo industrial e nano celulose fibrilada (NFC)). O incremento de densidade foi avaliado, assim como o impacto nas suas características morfológicas, propriedades mecânicas (em compressão e tração), térmicas e dinâmico-mecânicas. A utilização de farinha de madeira proporcionou um decréscimo em propriedades mecânicas em compressão (cerca de 20% para resistência máxima e 15% para módulo) e tração (cerca de 40% para tensão máxima), além de promover aumentos de densidade aparente (cerca de 40% em relação ao polímero puro). Essas diferenças foram relacionadas principalmente ao tamanho de partícula da farinha em relação ao diâmetro celular das RPUF. Quanto à inserção de NFC, o menor tamanho foi capaz de incrementar de forma significativa as propriedades em compressão (cerca de 107% para resistência máxima e 180% para módulo) e tração (cerca de 90% para tensão máxima). Essas diferenças foram relacionadas à presença da NFC no interior celular, o que conferiu maior rigidez para a parede. Esse efeito também causou incrementos nas propriedades dinâmico mecânicas (cerca de 270% para módulo de armazenamento na região vítrea e 190% para região elastomérica), também incrementando a Tg (cerca de 12°C). Quando o confinamento foi utilizado juntamente com a NFC, as RPUF apresentaram incrementos ainda maiores nas propriedades mecânicas, com células mais arredondadas e com melhor formação aparente. Também foi observado aumento em estabilidade térmica, justificado pelo menor teor de vazios nas espumas, o que também levou a um pequeno aumento em condutividade térmica para as RPUF.

**Palavras-chave:** Espumas rígidas de alta densidade, materiais celulósicos, farinha de madeira, compósitos celulares, poliuretano vegetal.

## ABSTRACT

The use of rigid and semi-rigid polyurethane foams (RPUF) has been growing in recent years and every day new formulations and different ways to manufacture this material are presented. In this work, RPUF were synthesized using a closed mold for the expansion of this material (confinement) and the insertion of two fillers of vegetable origin (wood flour from industrial waste and nano fibrillated cellulose (NFC)) was evaluated. The density increase was evaluated, as well as the impact on its morphological, mechanical (in compression and tensile), thermal and dynamic-mechanical properties. The use of wood flour provided a decrease in mechanical properties in compression (about 20% for maximum strength and 15% for modulus) and tensile (about 40% for maximum strength), in addition to promoting increases in apparent density (about 40% compared to neat polymer). These differences were mainly related to the low affinity between the flour and the PU, due to the particle size. Regarding the use of NFC, the smaller size was able to significantly increase the properties in compression (about 107% for maximum strength and 180% for modulus) and tensile (about 90% for maximum strength). These differences were related to the presence of NFC inside the cell wall, which promoted a higher wall cell's stiffness. This effect also caused increases in the dynamic mechanical properties (about 270% for the storage modulus in the vitreous region and 190% for the rubbery region), also increasing the glass transition temperature (about 12 ° C). When confinement was used with NFC, RPUF showed even greater increases in mechanical properties, with more rounded cells and better apparent cells formation. An increase in thermal stability was also observed, justified by the lower void content in the foams, which also led to a small increase in thermal conductivity for RPUF.

**Keywords:** High-density rigid foams, cellulosic materials, wood flour, cellular composites, bio-based polyol.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do ácido ricinoleico (a) e do glicerol (b).....	5
Figura 2: Representação do efeito do carregamento sobre a estrutura celular de RPUF de diferentes densidades. ....	7
Figura 3: Principais tipos de resíduos encontrados no processamento da madeira. ....	10
Figura 4: Representação genérica da estrutura vegetal convencional. ....	12
Figura 5: Representação esquemática de nanofibras de celulose antes e após oxidação via T.E.M.PO .....	12
Figura 6: Estrutura química do monômero que constituem a celulose .....	13
Figura 7: Micrografias mostrando rompimentos celulares causados por farinha de madeira (a), posicionamento de partículas de madeira dentro do poro celular (b) e de NFC no vértice celular (c). ....	14
Figura 8: (a) Comportamento mecânico em compressão de diferentes tipos de espumas PU rígidas (I), flexíveis (II) e semi-rígidas (III) (b) comportamento em tração para espumas com polioliol de origem vegetal (em vermelho) e petroquímica (em preto) .....	16
Figura 9: Curva típica de uma análise de TG em N <sub>2</sub> para RPUF demonstrando os 3 estágios principais de decomposição .....	18
Figura 10: Curvas típicas de um ensaio dinâmico-mecânico em compressão para RPUF utilizando diversas frequências de teste (de cima para baixo, E', E'' e tan δ, respectivamente .....	20
Figura 11: Fluxograma da parte experimental .....	24
Figura 12: Micrografias e fotos da superfície das espumas puras e com farinha de madeira..	28
Figura 13: Densidade aparente para as RPUF pura e com farinha de madeira.....	30
Figura 14: Curvas medianas representativas (a) e médias calculadas (b,c) para as propriedades compressivas das RPUF estudadas (letras diferentes dentro das barras indicam diferença estatística para a propriedade).....	32
Figura 15: Curvas medianas representativas (a) e médias calculadas (b,c) para as propriedades em tração das RPUF estudadas (letras diferentes dentro das barras indicam diferença estatística para a propriedade).....	33
Figura 16: Microscopias ópticas da NFC dispersa em água (a) e em óleo de mamona e glicerina, em uma razão 3:1 .....	34

Figura 17: Curvas TG e DTG para o gel de glicerina com NFC (a) e espectros de infravermelho para a reação induzida do isocianato com gel de glicerina e NFC e com glicerina pura (b).....	35
Figura 18: Imagens MEV para as RPUF com diferentes percentuais mássicos de NFC. ....	36
Figura 19: Imagens MEV dos planos paralelos à direção de expansão para RPUF pura (a) e com NFC (b) expandida livremente, bem como pura (c) e com NFC (d, e) confinadas a 50%. .....	38
Figura 20: Densidade aparente para as RPUF pura e com NFC (letras diferentes dentro das barras indicam diferença estatística para a propriedade) .....	40
Figura 21: Curvas medianas representativas (a) e propriedades em compressão médias (b,c) para as RPUF puras e com NFC (letras diferentes dentro das barras indicam diferença estatística para a propriedade).....	41
Figura 22: Curvas representativas (a) e propriedades em tração (b-c) para as RPUF puras e com NFC (letras diferentes dentro das barras indicam diferença estatística para a propriedade) .....	42
Figura 23: Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) (a) e $\text{Tan } \delta$ (b) para as RPUF puras e com NFC.....	43
Figura 24: Curvas TG (a) e DTG (b) para as RPUF puras e com NFC, expandidas livre e sob confinamento de 50% .....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulação utilizada para a preparação das RPUF. ....	23
Tabela 2: Comparações múltiplas para as propriedades morfológicas das RPUF com farinha de madeira produzidas sob diferentes graus de confinamento.....	29
Tabela 3: Valores medidos para coeficiente de condutividade térmica (k) das RPUF incorporadas com farinha de madeira. ....	31
Tabela 4: Propriedades morfológicas, mecânicas e densidade aparente para as RPUF com NFC expandidas livremente.....	37
Tabela 5: Comparações múltiplas para as propriedades morfológicas das RPUF pura e com NFC, demonstrando as interações entre os diferentes graus de confinamento .....	39
Tabela 6: Principais propriedades avaliadas para as análises de DMA .....	44
Tabela 7: Principais eventos térmicos avaliados para os ensaios de estabilidade térmica e valores de condutividade térmica e conteúdo de vazios para as RPUF puras e com NFC.....	46

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 Objetivos gerais .....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
3.1 Espumas rígidas de poliuretano.....	4
3.1.1 RPUF de base vegetal.....	5
3.1.2 RPUF de alta densidade .....	6
3.1.3 Processos de produção de RPUF .....	8
3.2 Tipos de cargas vegetais em compósitos de RPUF.....	9
3.2.1 Cargas e fibras com dimensões micrométricas .....	9
3.2.2 Cargas nanométricas.....	10
3.3 Efeito de cargas de origem vegetal nas propriedades de RPUF.....	14
3.3.1 Morfologia.....	14
3.3.2 Propriedades mecânicas .....	15
3.3.3 Propriedades térmicas.....	18
3.3.4 Propriedades dinâmico-mecânicas .....	20
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>22</b>
4.1 Obtenção e caracterização das cargas utilizadas .....	22
4.2 Processo de moldagem das RPUF.....	23
4.3 Caracterização das RPUF.....	25
4.4 Tratamento estatístico.....	27
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1 Influência da farinha de madeira sobre as propriedades de RPUF confinadas .....	28
5.2 Propriedades do gel de glicerina/NFC e propriedades das RPUF expandidas livremente reforçadas com NFC .....	34

5.3 Influência da adição do gel de NFC/glicerina sobre as propriedades de RPUF confinadas .....	37
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>48</b>
6.1 Sugestões para trabalhos futuros .....	49
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>50</b>
<b>8. APÊNDICE I.....</b>	<b>57</b>
8.1 Curvas compressivas completas .....	57
8.2 Curvas em tração completas .....	61

## 1. INTRODUÇÃO

Espumas de poliuretano (PU) são materiais de engenharia dominantes em diversas aplicações, como estofados, colchões, materiais de isolamento doméstico e industrial, entre outros. Dentre esses materiais, as espumas rígidas de PU (RPUF), devido ao baixo peso e preço, destacam-se para aplicações estruturais, tais como núcleo de painéis estruturais sanduíche para isolamento (SIPs), entre outros. Apesar disso, esses materiais possuem baixa relação resistência à compressão/peso e resistência ao cisalhamento comparados a outros materiais poliméricos celulares, como o poli-tereftalato de etileno (PET) ou o poli-cloreto de vinila (PVC) [1].

RPUF podem ser fabricadas utilizando-se alguns óleos de base biológica, como soja, palma e mamona, o que confere um caráter mais ecológico e sustentável ao material, também diminuindo o preço final das peças fabricadas [2]. Porém, esses recursos geralmente não produzem RPUF capazes de atender aos requisitos estabelecidos em normas internacionais para fabricação de materiais destinados a núcleos para SIPs, como aqueles estipulados pela norma E1730 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Por exemplo, essa norma prevê uma resistência à compressão maior que 180 kPa para uma densidade aparente próxima a 42 kg.m<sup>-3</sup>, o que não foi atingido nos trabalhos de Delucis et al. [3], Gu et al. [4] e Zhou et al. [5], que estudaram RPUF formuladas com óleos de origem vegetal.

A inserção de cargas de origem vegetal em RPUF, como farinha de madeira, é reportada em diversos trabalhos como uma estratégia para melhorar algumas propriedades térmicas, estabilidade dimensional e resistência à fotodegradação [6][7]. Esses resultados são associados, principalmente, à reação entre os grupos NCO de isocianatos e os grupos OH da superfície das cargas vegetais, o que promove uma interface com elevadas propriedades. Apesar dos ganhos, não são reportados incrementos significativos em rigidez e resistência mecânica, o que é atribuído à formação de uma estrutura celular não-homogênea das RPUF, devido às rupturas celulares causadas pelas partículas, com elevado tamanho. Portanto, estratégias para diminuir o efeito negativo em relação à diminuição das propriedades quando partículas de tamanho micrométrico são incorporadas são ainda necessárias.

Outros materiais de base celulósica, tais como nanofibras e nanocristais de celulose, também foram reportados como cargas capazes de melhorar diversas propriedades de RPUF, tais como módulo e resistência à compressão, sem a perda do caráter ecológico associado à fabricação de RPUF com óleos vegetais [5][8]. Porém, para a incorporação desses produtos em RPUF, a matéria-prima é sujeita a processos longos e tediosos, e é necessário utilizar tratamentos superficiais para aumentar a cristalinidade e/ou utilização de agentes dispersantes

para melhorar a interação com o poliols. Assim, são requeridas estratégias para facilitar a incorporação em RPUF.

Assim como todos os materiais poliméricos celulares, nas RPUF há uma relação direta entre as características morfológicas e as propriedades físicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas, o que pode ser controlado pelo método de expansão utilizado. Em geral, o método de expansão livre é adequado para a fabricação desses materiais, principalmente quando são utilizados precursores de alta viscosidade, como polióis de alta massa molar. Isso vale também quando são incorporadas cargas ou reforços, o que incrementa ainda mais a viscosidade.

Apesar dos benefícios, o método de expansão livre produz uma quantidade excessiva de rebarbas e resíduos de corte, além de demandar elevado esforço laboral e trabalho extra na preparação de peças. Uma maneira típica de reduzir a quantidade de resíduos é evitar a formação da coroa no momento da expansão, podendo-se utilizar moldes fechados para restringir o volume de expansão [9]. Esse método, é muito difundido na indústria, principalmente na fabricação de peças injetadas de PU. Assim, os moldes são posicionados horizontal ou verticalmente a fim de aproveitar a anisotropia das células poliméricas. Esse método de fabricação também proporciona um aumento significativo na homogeneidade e densidade celular, levando ao aumento em densidade aparente e melhores propriedades mecânicas para as RPUF [10].

Nesse sentido, o empacotamento proporcionado pela expansão sob confinamento poderia ser usado para combater efeitos negativos relacionados às diminuições em propriedades mecânicas causadas pela inserção de cargas em RPUF. Além disso, o empacotamento torna as propriedades mecânicas e térmicas de RPUF menos dependentes da direção de expansão, o que pode ser uma vantagem dependendo da aplicação final da peça fabricada.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

O presente trabalho visa avaliar uma alternativa para a produção de RPUF carregadas, utilizando um molde fechado. Para tal fim foi utilizado um bio-poliol previamente incorporado com farinha de madeira e nano fibras de celulose (NFC). As espumas foram expandidas sob três condições, utilizando um molde fechada, de modo a fornecer as características desejadas quanto ao aumento de densidade e incrementos em propriedades.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Verificar a dispersão da NFC em gel de glicerina;
- Descrever o efeito da quantidade de NFC nas características morfológicas e resistência máxima à compressão das RPUF;
- Descrever os efeitos das diferentes condições de restrição à expansão em propriedades das RPUF com 10% em massa de farinha de madeira e 0,4% em massa de NFC.



### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Espumas rígidas de poliuretano

O PU é um polímero sintetizado a partir da polimerização em etapas de um poli-álcool ( $\text{OH-R-OH}$ ) e um diisocianato  $(\text{NCO=R=NCO})_n$ , formando ligações uretânicas  $(-\text{OC(O)N(H)-R-N(H)C(O)O-R}'-)_n$ . A reação do diisocianato com a água presente na umidade do ar ou no polioliol também forma o gás de expansão ( $\text{CO}_2$ ) e poliaminas, as quais podem reagir novamente com o isocianato e formar poliuréias  $(-\text{R-N(H)-C(O)-N(H)-R}'-)_n$ , que enrijecem ainda mais a estrutura do PU e conferem melhores propriedades mecânicas às RPUF [11].

Esse material possui diversas aplicações, como elastômeros, adesivos de alto desempenho, selantes, fibras, vedações, gaxetas, preservativos, tintas e espumas rígidas, semi-rígidas e flexíveis, sendo esta última a aplicação que possui maior consumo mundial atual [12]. RPUF estão entre os principais materiais de isolamento pois são baratas, apresentam elevada estabilidade dimensional, isolamento térmico e acústico [13]. Suas aplicações incluem revestimentos para geladeiras e freezers, tanques de água quente, tubulações de aquecimento, isolamento para equipamentos de armazéns refrigerados e, mais recentemente, estruturas navais e offshore [14]. Além disso, a fabricação de RPUF permite a expansão utilizando gases de baixa toxicidade, como  $\text{CO}_2$ , substituindo outros agentes como clorofluorocarbonetos (CFC) e hidroclorofluorocarbonetos (HCFC), o que torna ainda mais vantajoso o uso desse material como polímero celular.

Existem muitos tipos de diisocianatos utilizados para confecção de RPUF, como diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de tolueno (TDI) e diisocianato de difenilmetano (MDI), sendo este último citado por diversos autores como aquele que produz RPUF com melhores propriedades, como mecânicas e térmicas e maior resistência à fotodegradação [12]. Além disso, muitos estudos recentes vêm focando no desenvolvimento de PUs livres de isocianatos, substituindo-os por diaminas derivadas de policarbonatos cíclicos, o que confere um caráter ecológico adicional ao material. Os resultados apresentados até o momento trazem espumas quimicamente estáveis, porém a baixa reatividade do sistema traz limitações como diminuição na estabilidade térmica e propriedades mecânicas [15].

Dentre os polióis comerciais, aqueles baseados em poliéteres hidroxilados são os mais utilizados atualmente (90% do mercado), porém outros são encontrados na literatura, tais como poliéteres, policarbonatos, polibutadienos e mesmo acrilatos, produzidos de diversas formas (por exemplo, o polioliol poliéter é produzido pela homopolimerização do óxido de etileno ou

propileno) [12]. Além desses polióis, há poliésteres provindos de bio-óleos derivados de sementes de plantas, e diversos trabalhos na literatura já avaliaram o efeito da substituição de polióis comerciais por estes poliésteres, com maior caráter ecológico associado.

### 3.1.1 RPUF de base vegetal

Bio-RPUF são referidas na literatura como aquelas que utilizam, como matéria-prima, polióis de origem vegetal, ou seja, derivados de plantas, seja da semente, casca, pinha, fruto ou caule [2]. Alguns autores já investigaram a influência da substituição, parcial [16] ou total [3], de polióis de base petroquímica por similares derivados de plantas. Agrawal et al. [2] citam que o teor ideal de hidroxilas do polioliol deve ser entre 350 e 500 mg de KOH.g<sup>-1</sup> para que as RPUF possam ter rigidez suficiente para serem consideradas rígidas ou semi-rígidas. Além disso, um adequado teor de hidroxilas evita que RPUF tenham elevada friabilidade (esfarelamento ou esboroamento), o que pode inviabilizar sua utilização como um produto comercial.

A modificação da estrutura química de bio-polióis pode ser promovida pela modificação da funcionalidade da cadeia de seus ácidos constituintes, o que está muito difundido na literatura. Um exemplo atual é a epoxidação em reatores de leito fluidizado do óleo de soja e posterior abertura de anel, que é capaz de inserir grupos hidroxilas no óleo de soja [17]. Apesar dos ganhos em funcionalidade, essas estratégias demandam processos longos de reação e utilizam reagentes de fontes não-renováveis (como organo-catalizadores, por exemplo). O óleo de mamona se destaca pois é um dos poucos óleos vegetais que pode ser utilizado sem funcionalização para produção de espumas PU quimicamente estáveis. Esse óleo é dotado de um teor natural de hidroxilas, o qual é indicado na literatura [18] como cerca de 160 mg de KOH.g<sup>-1</sup>. Esse triglicerídeo é composto basicamente (90%) pelo ácido ricinoleico (Figura 1(a)).

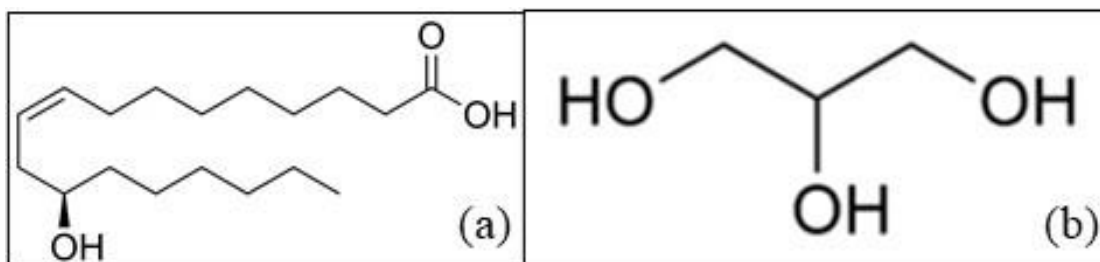


Figura 1: Estrutura química do ácido ricinoleico (a) e do glicerol (b).

Apesar da vantagem de utilizar o óleo de mamona como matéria-prima, a fabricação de RPUF utilizando esse bio-óleo produz somente espumas PU flexíveis e, portanto, técnicas para aumentar sua funcionalidade devem ser utilizadas, como as anteriormente discutidas. Outra estratégia para o aumento de rigidez de RPUF é a combinação de segmentos rígidos e flexíveis, que pode ser obtida pela incorporação de aditivos, como extensores de cadeia, ou pela mistura de óleos miscíveis mais hidroxilados. Além disso, a variação do índice NCO/OH (razão entre número total de grupamentos NCO do isocianato e de hidroxilas do poli-ol) pode aumentar a rigidez e proporcionar incrementos em propriedades mecânicas. Nesse sentido, Delucis et. al. [3] sintetizaram RPUF estáveis utilizando óleo de mamona aditivado com glicerina em uma proporção de 3:1. O principal componente da glicerina é o glicerol, cuja estrutura química é exemplificada na Figura 1(b). Esses autores obtiveram RPUF quimicamente estáveis com um índice NCO/OH de 1,2 e propriedades mecânicas em compressão muito superiores comparadas àquelas com menores razões (0,6 e 0,9). As RPUF ainda apresentaram um menor teor de células abertas e maior homogeneidade celular, o que diminuiu sua densidade aparente. Além disso, não foram relatados grupamentos NCO não-reagidos devido ao excesso de isocianato na formulação.

### **3.1.2 RPUF de alta densidade**

Alguns autores fazem referência ao aumento de densidade como um fator primordial para aumento de rigidez e resistência. Segundo Michel, S et al.[19], a quantidade de agente expensor (água destilada) empregado controla a densidade das RPUF, pois uma maior quantidade de CO<sub>2</sub> é produzida devido à maior reação com o isocianato, o que produz um maior teor de vazios no material. Os autores também relataram que o aumento na densidade relativa (razão entre densidade da espuma e densidade dos reagentes antes da expansão) aumenta de forma linear a tensão de compressão atingida até o início do platô de deformação, ocasionado pelo esmagamento celular, podendo chegar a cerca de 26 MPa para uma densidade relativa de 0,85.

Thirumal et al. [20] também variaram o teor de água empregado na RPUF e observaram que, para densidades de até 116 kg.m<sup>-3</sup>, houve aumento significativo na resistência mecânica à compressão, com conseqüente diminuição do tamanho de célula, da condutividade térmica e da taxa de absorção de água. Porém, RPUF mais densas apresentaram um aspecto quebradiço devido à falta de agente expensor, além de células não-uniformes. E o controle da adição de

agente expansor também permitiu a obtenção de RPUF com maior capacidade de absorção de energia em ensaios de compressão.

Hwang et al. [21] avaliaram a influência da densidade e da temperatura de ensaio sobre a capacidade de absorção de energia em ensaios dinâmicos em compressão de espumas bio-RPUF. Segundo os autores, uma maior densidade promove maior contato entre as paredes de células vizinhas na estrutura da RPUF, o que dificulta a deformação quando baixas cargas são aplicadas, como se pode observar na Figura 2. Além disso, na região do platô de tensão, região no gráfico tensão vs. deformação onde as células são esmagadas (estágio II da Figura 2), as tensões médias e flutuações aumentam com o incremento de densidade, o que promove maior flambagem celular e flutuações na tensão (estágio II), como observado nas micrografias. Os autores também justificam o aumento na flutuação da tensão pelo aumento na fratura frágil das células das RPUF de alta densidade proporcionada pelo incremento nas ligações cruzadas. De fato, além dos incrementos em propriedades estáticas, o incremento em densidade afeta as propriedades dinâmicas, como o impacto de baixa velocidade e a absorção de energia [22].

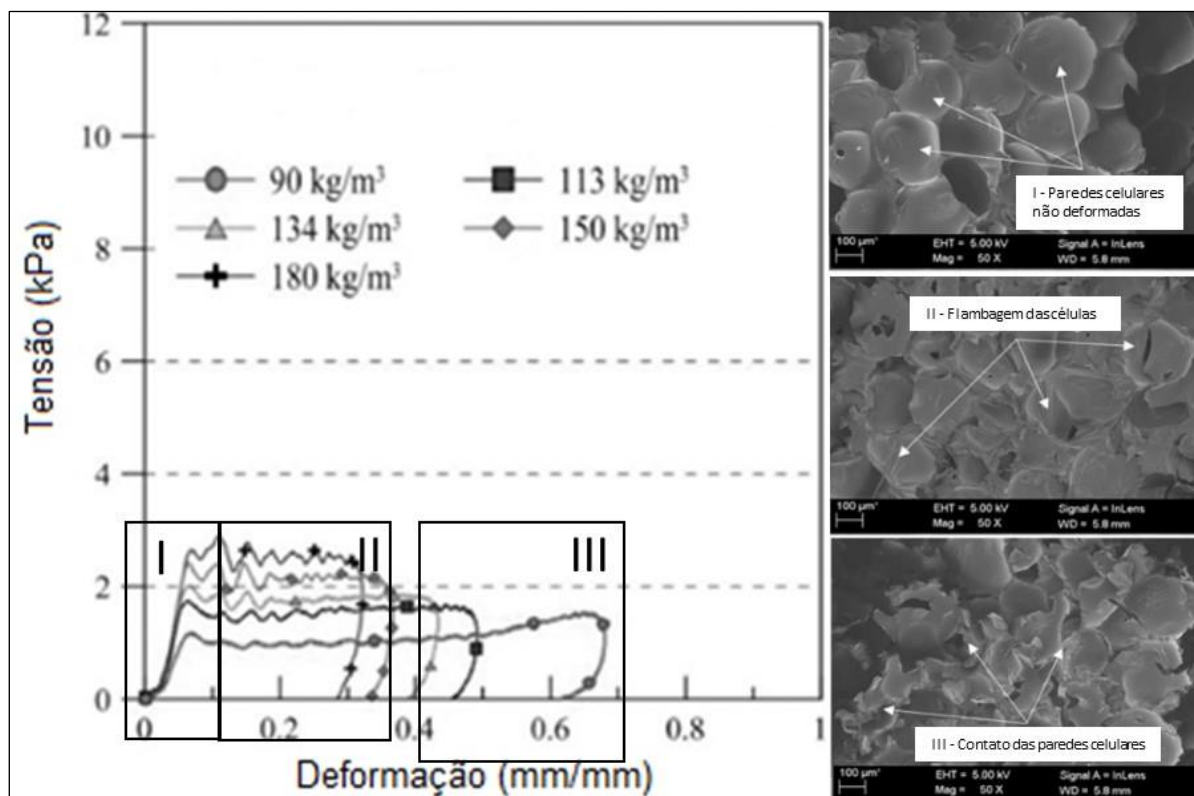


Figura 2: Representação do efeito do carregamento sobre a estrutura celular de RPUF de diferentes densidades. Fonte: adaptado de [21]

### 3.1.3 Processos de produção de RPUF

O método de expansão livre é um processo versátil e, portanto, o mais encontrado na literatura e em indústrias que fabricam peças em RPUF. É adequado para diferentes reações de mistura, inclusive para polímeros líquidos viscosos, onde a mistura do polioliol com isocianato deve ser rápida, porém, de certa forma, a moldagem é dificultada pelo tempo curto disponível. Os acréscimos em viscosidade e consequente diminuição nos tempos de moldagem geralmente são atribuídos à incorporação de cargas ou pastas sólidas que, devido à baixa afinidade com o sistema PU, promovem esses acréscimos [23]. No entanto, esse método produz espumas que necessitam ser cortadas para preparação de peças, o que leva ao aumento da mão de obra e da quantidade de sobras e rebarbas, inclusive dentro do molde.

Uma maneira típica de reduzir a quantidade de resíduos de corte é impedir a formação da parte final da espuma, chamada de coroa. Geralmente, a restrição do volume livre expandido é utilizada para tal, promovendo um maior empacotamento celular que incrementa a densidade e homogeneiza a estrutura celular em RPUF [9]. Já são encontradas RPUF produzidas sob confinamento em plantas industriais, com moldes fechados horizontais ou verticais a fim de aproveitar convenientemente a anisotropia das células poliméricas. Além disso, industrialmente, são encontrados diversos processos para fabricação de peças de PU, semirrígidos ou flexíveis, também utilizando sistemas de injeção automatizados em moldes fechados com linhas de produção ou moldes do tipo carrossel para aumento de produção [13].

Alguns autores relataram a técnica de restrição de expansão de RPUF em artigos científicos. Por exemplo, Nar et al.[24] prepararam RPUF carregados com fibras de kenaf em molde fechado (restrição de 40 e 60% do volume total de expansão) e investigaram a influência do teor do reforço (5, 10 e 15%). O maior confinamento induziu uma variação mais significativa na forma e estrutura das células, aumentando significativamente a homogeneidade, a densidade celular e diminuindo a anisotropia (alongamento da célula) das RPUF. Essas mudanças foram justificadas pela saturação de CO<sub>2</sub> no polioliol devido à alta pressão atingida dentro do molde fechado. A saturação fez com que o gás fosse liberado com menores teores no polímero líquido, o que provocou aumentos significativos de densidade, condutividade térmica e propriedades mecânicas. Esses autores também relataram que a restrição de 40% possibilitou a migração da carga para o interior da parede celular, promovendo um reforço real para as RPUF.

Nesse sentido, a restrição de expansão seria uma possível estratégia para combater os efeitos negativos referentes à incorporação de cargas vegetais particuladas, o que geralmente afeta as propriedades mecânicas de RPUF, devido aos inúmeros rompimentos celulares

causados no momento de expansão do polímero quando ainda líquido. Apesar dos ganhos em propriedades mecânicas, as RPUF carregadas de alta densidade referidas pelos autores não atendem a alguns critérios estabelecidos pela norma da ASTM, de código E1730. Por exemplo, resistência à compressão de 450 kPa e resistência à tração de 517 kPa para uma densidade aparente de  $72 \text{ kg.m}^{-3}$ . Por isso, é necessário utilizar reforços com melhor afinidade com o sistema PU para a produção de compósitos de RPUF de alta performance.

## **3.2 Tipos de cargas vegetais em compósitos de RPUF**

### **3.2.1 Cargas e fibras com dimensões micrométricas**

RPUF reforçadas são referidas como aquelas produzidas pela incorporação de micro ou nanopartículas ou fibras capazes de conferir propriedades de interesse às RPUF. No caso de cargas de origem vegetal, há um aumento do apelo ecológico associado a esses produtos, especialmente quando são utilizados resíduos, uma vez que o polímero, geralmente de fonte não renovável, pode ser parcialmente substituído pelas cargas incorporadas. Além disso, RPUF com alto valor agregado pode ser produzido usando resíduos de baixo valor comercial e reduzindo o uso de matéria-prima que necessita de processamento prévio para utilização.

De fato, a literatura indica que fibras sintéticas podem ser utilizadas para obter propriedades de interesse, como por exemplo a fibra de poli(aramida), que foi capaz de aumentar a dureza e a inflamabilidade de RPUF [25] ou as fibras de vidro, que são utilizadas para elevar rigidez, resistência e estabilidade dimensional [26]. A incorporação de fibras vegetais (como juta, banana, kenaf, sisal etc.) já trouxe aumento em rigidez e resistência de RPUF sem promover alterações significativas na densidade aparente [2]. Muitos autores relatam ainda que a utilização de partículas é mais interessante que fibras com dimensões microscópicas pois possuem uma maior facilidade de incorporação no polioliol ainda líquido [3].

A farinha de madeira é uma dessas partículas naturais e se destaca devido à grande disponibilidade e ao conteúdo natural dos grupos hidroxilas em sua superfície, os quais são capazes de reagir com os grupos NCO do isocianato formando uma interface de natureza química entre matriz e reforço [3]. O processamento de toras e produtos derivados da madeira gera diversos tipos de resíduos como cavacos (Figura 3(a)), maravalhas (Figura 3(b)), aparas de corte (Figura 3(c)), cascas (Figura 3(d)) e serragem (Figura 3(e)). A farinha de madeira é uma configuração moída que, devido ao menor tamanho de partícula, permite a fabricação de diversos componentes de base madeireira, como painéis de madeira reconstituída, empregada por exemplo em móveis de baixo custo (Figura 3(f)).

Atualmente, os resíduos florestais ocupam grandes áreas urbanas em lixões, levando a preocupações principalmente relacionadas à poluição do ar. Além disso, o Brasil se encontra entre os dez primeiros países no ranking global de produção de produtos florestais e os resíduos gerados nos processos de manufatura de produtos derivados da madeira vêm crescendo nos últimos anos [27]. Nesse contexto, este tema é importante dentro do fluxo de agregação manufatureiro e de utilização de resíduos como matéria-prima para fabricação de novos materiais.



Figura 3: Principais tipos de resíduos encontrados no processamento da madeira. Fonte: (a, b, c, d, e, f) adaptados de [27].

### 3.2.2 Cargas nanométricas

Alguns autores já investigaram a utilização de diversos tipos de cargas nanométricas incorporadas em RPUF. Dentre as que proporcionaram efeitos mais pronunciados podem ser citadas nanoplaquetas de grafeno, nanotubos de carbono [28], nanoargilas e nanosílica [29]. Segundo esses estudos, o menor tamanho de partícula diminui o número de rompimento das paredes celulares, devido ao menor tamanho dos reforços. Isso possibilita espumas com células mais homogêneas, de melhor formato e melhor distribuídas em comparação às carregadas com partículas de dimensões micrométricas, como anteriormente comentado. Além disso, o menor tamanho faz com que as cargas fiquem posicionadas no interior da parede celular, promovendo incremento significativo nas propriedades mecânicas, com pouca alteração na densidade das RPUF [30]. Apesar dessas vantagens, a incorporação de cargas nanométricas encontra

limitações pois estas cargas em geral tendem a formar agregados, mesmo em baixos teores, quando incorporadas ao polioliol, o que requer a utilização de dispersantes [31].

Um reforço que vem recebendo muita atenção nos últimos anos é a nanocelulose. Muitos estudos já referenciam sua utilização para reforçar compósitos poliméricos com alta eficiência e menor custo comparada a outras cargas nanométricas. Em uma revisão recente, Kargarzadeh et al. [32] discutiram os avanços nos últimos anos quanto à utilização dos dois principais tipos de nanocelulose para nanocompósitos, nanofibrilada (NFC) e cristalina (CNC), e os tipos de matrizes utilizadas (borrachas, polímeros termorrígidos, resinas poliéster insaturadas, formaldeídos e tereftalato de polietileno).

A celulose é o polímero natural mais abundante do mundo. Possui aplicações em diversas áreas, como produção de papel, filmes, explosivos baseados em nitrocelulose, materiais têxteis, entre outras. Características como biodegradabilidade, renovabilidade, baixa densidade, grande área superficial e elevado teor de hidroxilas na superfície, fazem da celulose um material promissor na utilização como reforço em RPUF [33].

A nanocelulose pode ser extraída de diversas fontes, como vegetal (madeiras e fibras vegetais como algodão, sisal, rami, curauá)[34], animal (como certos crustáceos) ou bacteriana (celulose secretada pela ação fermentativa de algumas bactérias)[35]. Dentre as fibras vegetais, a que produz maior conversão de microfibras em nanofibras (podendo chegar em 96%) é a de *Eucalyptus* spp. [36]. Também foi relatado que esse precursor possui maior facilidade de fibrilação, devido a fatores como razão de hemicelulose/celulose/ lignina e/ou largura e comprimento das nanofibras [36]. Os plantios de eucalipto foram historicamente manejados silviculturamente para promover a extração da celulose, a qual tem sido massivamente explorada para a produção de papel, principalmente.

As fibras vegetais possuem uma estrutura celular complexa, e seus macroconstituintes podem variar em termos de teor e composição. Dentro da membrana vegetal são encontradas as microfibras e seu conjunto formam uma macroestrutura, que pode ser visualizada a nível macroscópico. Dentro de cada microfibra vegetal são encontradas as nanofibras de celulose, que se ligam, umas às outras, por um polímero amorfo denominado hemicelulose. Esse conjunto está imerso em uma “matriz” de lignina. Essa estrutura da fibra vegetal está esquematicamente ilustrada na Figura 4.



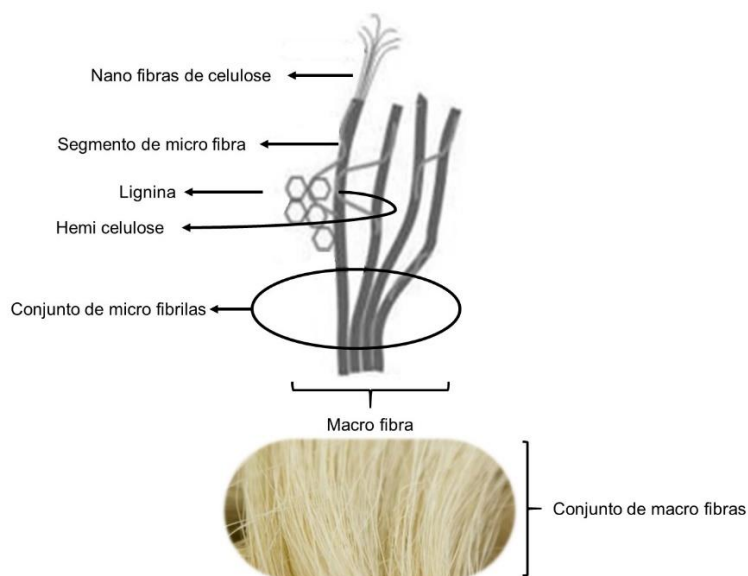


Figura 4: Representação genérica da estrutura vegetal convencional. Fonte: adaptado de [34]

As nanofibras celulósicas ainda podem ter segmentos cristalinos e amorfos no polímero que as constitui. Os segmentos amorfos podem ser oxidados mediante hidrólise ácida, utilizando  $H_2SO_4$ , por exemplo, para aumento de cristalinidade, transformando nanofibras (Figura 5(a)) em nanocristais de celulose (CNC), observados na Figura 5(b) em imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) [34]. Além disso, há a possibilidade de aumento de carga superficial, utilizando reagente como o T.E.M.P.O. (radical de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) para facilitar a desfibrilação. As nanofibras produzidas por este método possuem maiores potenciais “zeta” e melhor dispersão no meio, também sendo relatados melhores estabilidades das suspensões obtidas [37].

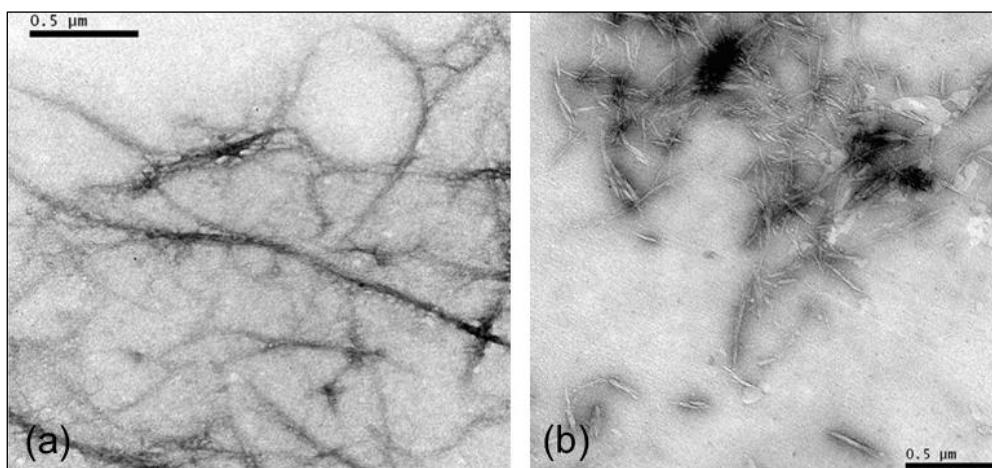


Figura 5: Representação esquemática de nanofibras de celulose antes e após oxidação via T.E.M.PO. Fonte: adaptado de [34]

A estrutura da fibra de celulose é basicamente composta por unidades repetidas de d-glucose mantidas coesas através de ligações glicosídicas, formando o dímero conhecido como celobiose (Figura 6), o qual pode ser reduzido ou não para terminação de cadeia, como citado. O grau de polimerização (DP) dessas cadeias pode variar de acordo com a origem da fibra, para fibra de algodão é estimada em 7.000, do linho 8.000 e do rami 6.500 [38]. Obviamente, dependendo do processo de desfibrilação e produção de polpas esse valor pode variar.

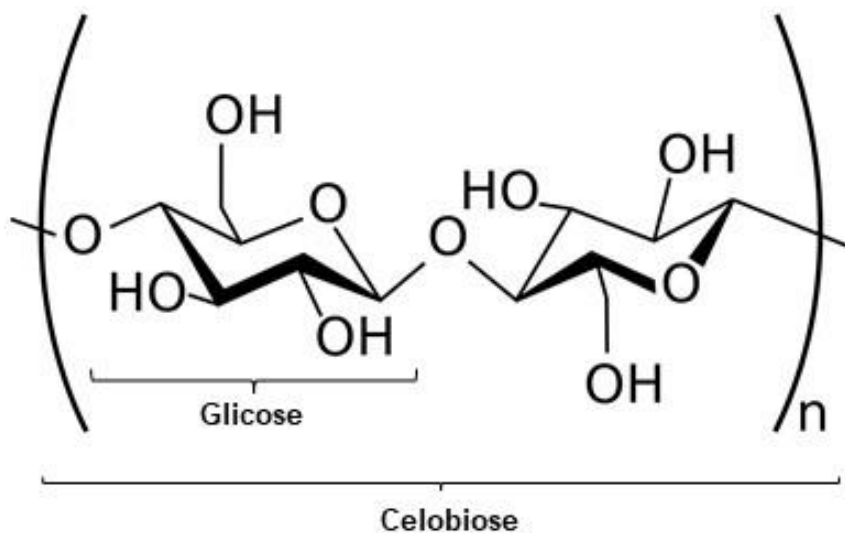


Figura 6: Estrutura química do monômero que constituem a celulose. Fonte: adaptado de [33].

O processo de fibrilação de polpas e fibras de origem vegetal geralmente utiliza moinhos coloidais. Devido à elevada polaridade, as matérias primas, já citadas, necessitam dispersão em solventes polares, antes da moagem. O elevado teor de hidroxilas da superfície favorece a formação de ligações de hidrogênio, o que aumenta o teor de agregados e incrementa a viscosidade das suspensões, o que dificulta a moagem.

Para a obtenção de compósitos de RPUF, diversos autores citam a necessidade de dispersão da NFC no polioliol, utilizando solventes, como dioxanos [31], por exemplo, para diminuir a quantidade de agregados formados. Secagem à vácuo ou liofilização também podem ser utilizados para a remoção do solvente pós-moagem. Porém, não são encontrados muitos trabalhos que utilizam solventes de maior viscosidade para a desfibrilação de polpas para obtenção de NFC, como por exemplo glicerol.

### 3.3 Efeito de cargas de origem vegetal nas propriedades de RPUF

#### 3.3.1 Morfologia

Devido ao elevado teor de hidroxilas presentes nas fibras vegetais, acredita-se que estas possuam uma elevada afinidade com o sistema PU [2]. Esses grupamentos podem reagir com o NCO do isocianato e formar uma interface forte com ligações covalentes entre as partículas e a matriz de PU [3]. Entretanto, devido ao tamanho das partículas (na ordem de 200 a 500  $\mu\text{m}$ ), a formação celular pode ser dificultada, pois esses materiais possuem dimensões maiores que o diâmetro médio das células, quando se utiliza gases de expansão como o  $\text{CO}_2$  (na faixa de 80  $\mu\text{m}$ ) (Figura 7(a)). Além disso, alguns autores citam que o posicionamento de partículas no interior do poro (Figura 7(b)), pode também prejudicar as propriedades mecânicas [24][18]. Segundo Nar et al. [24], que reforçaram RPUF com Kenaf, há uma tendência à formação de aglomerados para maiores teores de carga, levando a uma grande perda de propriedades mecânicas, por isso um teor entre 8-10% foi considerado ideal.

Se o tamanho da partícula for menor que o diâmetro celular (na ordem de 80  $\mu\text{m}$ ), essa não irá influenciar de maneira significativa a formação celular, a carga estará posicionada no interior da célula, podendo estar na parede ou nos vértices das faces, como nas Figuras 7(c,d), respectivamente [31]. Esse efeito, geralmente, proporciona RPUF quimicamente mais estáveis e com melhores propriedades mecânicas, podendo ou não alterar sua densidade, dependendo do efeito da carga na morfologia (diminuição ou aumento no tamanho da célula). De fato, RPUF reforçadas com nanomateriais apresentam células menores e mais arredondadas em comparação com as puras, o que é atribuído à posição da carga dentro da parede [18][39]. Esse efeito é causado pela ação desses reforços como agentes de nucleação. E, pelo menor tamanho, reagem com maior facilidade com os grupamentos NCO do isocianato e também com o polioli.

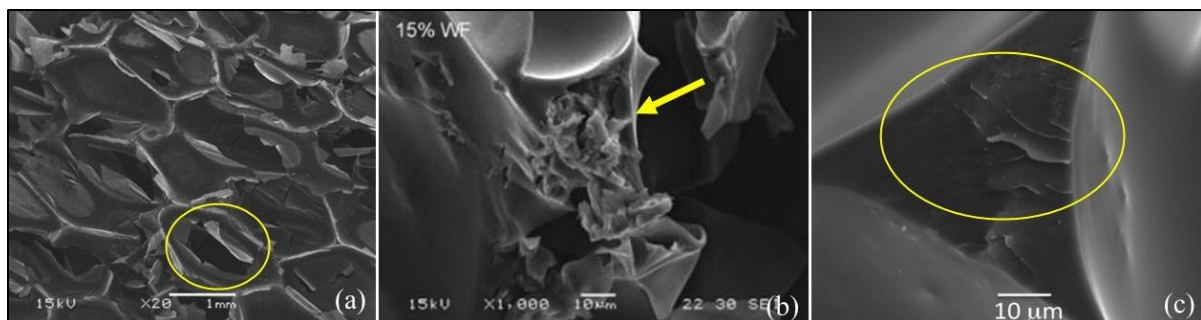


Figura 7: Micrografias mostrando rompimentos celulares causados por farinha de madeira (a), posicionamento de partículas de madeira dentro do poro celular (b) e de NFC no vértice celular (c). Fontes: Adaptadas de [6], [31] e [18], respectivamente.

O índice anisotrópico (IA) e o diâmetro médio celular (DC) são os parâmetros morfológicos mais apresentados na literatura [2][3] e é bem documentada sua influência significativa na densidade e nas propriedades mecânicas de RPUF. Geralmente, incrementos em anisotropia (alongamento celular) e diminuição do tamanho médio da célula aumentam rigidez e resistência para RPUF na direção de expansão das espumas. A diminuição na quantidade de agente expensor causa diminuição no tamanho das células, o que está relacionado ao incremento em densidade aparente e propriedades mecânicas [19].

Alguns autores também afirmaram que a diminuição na anisotropia e tamanho celular levam à diminuição da absorção de água em RPUF. De acordo com Delucis et. al. [3], RPUF carregadas com cargas particuladas de origem vegetal apresentam incrementos na absorção de água em relação às respectivas RPUF sem carga, o que foi atribuído ao caráter hidrofílico dessas cargas. Entretanto, quando há uma baixa afinidade com a matriz, as cargas particuladas podem levar ao rompimento de diversas células durante a polimerização e posicionamento das cargas dentro do poro das RPUF, o que facilita a permeabilidade de fluídos como a água [3]. Por outro lado, nanomateriais incorporados em RPUF abaixo do teor de saturação podem atuar positivamente nas características higroscópicas. O refinamento e a melhor formação e distribuição celular faz com que a água permeie com maior dificuldade entre as células. Menos paredes rompidas e maior teor de células fechadas também limitam a entrada de água na espuma [5].

### **3.3.2 Propriedades mecânicas**

A avaliação das propriedades mecânicas de RPUF é de extrema importância mesmo quando o material é utilizado para isolamento térmico e acústico e não à aplicação estrutural. Em geral, busca-se avaliar as propriedades compressivas do material na direção paralela à expansão, tal como prevê a norma ASTM D1621. Segundo Li et al. [40], o comportamento mecânico em compressão de sólidos celulares é definido em 3 estágios, isto é, comportamento linear elástico inicial, um platô na carga, e uma densificação final do material, como mostrado na Figura 8(a). O tamanho de célula e rigidez da parede celular (que pode ser incrementada com reforços compatíveis) determina o tipo de curva característica de cada sólido celular, o que impacta na tensão característica obtida no ensaio ( $\sigma_y$ ).

O comportamento mecânico em compressão para espumas PU diferencia-se primordialmente por sua classe de rigidez. Como apresentado na Figura 8(a), espumas flexíveis apresentam um comportamento seguindo um padrão II. Após a tensão  $\sigma_y$ , observa-se uma queda abrupta de tensão acompanhado de aumento de deformação, indicando a ocorrência da

falha. Logo após  $\epsilon_{cd}$ , as células se tocam e começa a ocorrer compactação do material. Analogamente, para RPUF (padrão I), um aumento na tensão máxima é observado, mesmo após a falha em  $\sigma_y$ , o que é justificado pela maior rigidez celular. Também neste tipo de espuma não se observa uma queda de tensão após  $\sigma_y$ , mas um aumento na carga e na deformação, seguido da compactação. Apesar da maior rigidez e resistência mecânica, esse último padrão pode revelar um comportamento extremamente quebradiço, o que inviabiliza a utilização da RPUF. Portanto, o comportamento intermediário, representado em III, pode ser considerado ideal para espumas PU rígidas ou semirrígidas.

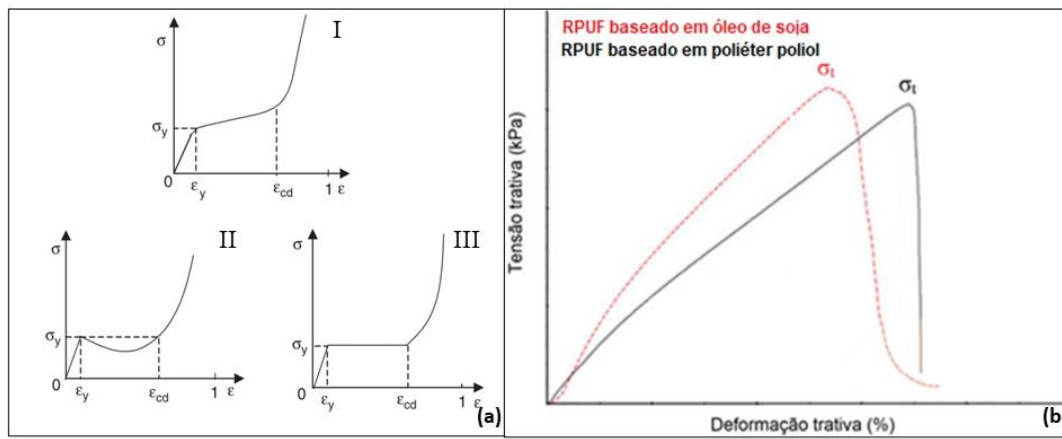


Figura 8: (a) Comportamento mecânico em compressão de diferentes tipos de espumas PU rígidas (I), flexíveis (II) e semi-rígidas (III) (b) comportamento em tração para espumas com polioliol de origem vegetal (em vermelho) e petroquímica (em preto). Fonte: adaptadas de [40] e [41], respectivamente.

Segundo Gu et al. [41], o comportamento em tração de RPUF diferencia-se dependendo do polioliol utilizado. Mais especificamente, para esses autores é possível diferenciar RPUF produzidas mediante adição de poliolióis de origem vegetal ou petroquímica, como observado na Figura 8(b). Segundo esses autores, quando RPUF são fabricadas utilizando-se bio-poliolióis, o modo de falha é marcado por um decaimento não-abrupto a partir da tensão de ruptura, devido ao maior número de ligações tridimensionais entre seus triglicerídeos, o que aumenta a plasticidade da estrutura celular e também a capacidade de absorção de energia. Com base nessa característica, é possível dizer que a densidade de ligações cruzadas proporcionada pela estrutura química dos bio-poliolióis leva à formação de espumas mais tenazes.

Dentre os diversos fatores que influenciam a resposta mecânica de RPUF, a densidade do material tem o efeito mais significativo. Velocidade de carregamento, orientação do material ensaiado e temperatura de teste também influenciam o comportamento compressivo [34]. A

orientação celular paralela à direção de carregamento é referida por diversos autores como superior. Segundo Escalante (2015), o qual avaliou a diferença da anisotropia celular quando nanotubos de carbono foram incorporados, as células não rompem de maneira frágil quando carregamentos perpendiculares são aplicados, sendo somente esmagadas e, por esse motivo, a resistência à compressão é cerca de 50% menor a 90° da direção de expansão comparada a 0° [42]. Por esse mesmo motivo, RPUF com células mais alongadas possuem maior suporte celular e, conseqüentemente, maior resistência à compressão [30].

Em relação à RPUF carregadas com partículas, Delucis et al. [3] concluíram que quanto maior a afinidade química entre partícula e isocianato maior a reatividade do sistema e melhores as propriedades mecânicas de RPUF carregados. Além disso, a incorporação de 10% de farinha de madeira foi considerada vantajosa mesmo com o decréscimo em algumas propriedades mecânicas em relação às RPUF puras, já que boa parte do polímero é substituído pela carga, o que aumenta o caráter ecológico das RPUF e diminui seu custo. De fato, diversos autores afirmaram que a presença de cargas particuladas pode reduzir o desempenho mecânico de RPUF [3][18] a depender da morfologia celular resultante.

Diversos produtos nanocelulósicos são utilizados como reforço em matriz de RPUF, modificando a estrutura celular. Esses materiais podem atuar como sítios de nucleação e, conseqüentemente, promover melhoras nas propriedades mecânicas. Zhou et. al. obtiveram aumento de 120% na resistência e 210% no módulo em compressão, utilizando 4 % em massa de CNC comercial em RPUF à base de óleo de palma [5]. A atuação da CNC como sítio de nucleação aumentou a área de suporte das células, a rigidez da parede e o diâmetro médio.

Głowinska et. al. [43] relataram uma diminuição da deformação na ruptura em tração de 454% (para RPUF puro) para 153% (com 20% em massa de NFC). Esses resultados foram atribuídos à atuação da celulose como agente de reticulação multifuncional, formando redes de celulose no interior celular, conectadas por pontes de hidrogênio das hidroxilas. Isso reduz a mobilidade dos segmentos flexíveis do PU, o que também confere aumentos nos valores de módulo de armazenamento para diferentes temperaturas em ensaios dinâmico-mecânicos.

Alguns autores também relataram que um menor teor de celulose é suficiente para melhorar as propriedades mecânicas de RPUF. Septavani et al. [30] relataram um aumento de  $\approx 13\%$  na resistência e 15% no módulo em compressão para 0,4% em massa de nanocristais de celulose (CNC), além de um aumento nas características de isolamento térmico, sem que houvesse variação da densidade aparente. Zhou et al. [5] relataram um teor de 0,5 % em massa de NFC em um RPUF à base de óleo de mamona para maximizar as propriedades mecânicas

enquanto um teor superior (1 %) promoveu uma diminuição de  $\approx 30\%$  no módulo aparente da RPUF. Assim, um teor próximo a 0,4% de CNC ou NFC levou aos melhores resultados de características morfológicas e propriedades mecânicas e térmicas de RPUF.

### 3.3.3 Propriedades térmicas

O processo de decomposição de PUs ainda é pouco difundido na literatura. Alguns autores relatam que três estágios governam a decomposição térmica de RPUF. No primeiro (até  $\approx 250^\circ\text{C}$ ) (Figura 9) observa-se a evaporação de produtos voláteis aprisionados no interior celular, principalmente agentes de expansão e umidade, alcançando 2% de perda de massa. Além disso, pode haver volatilização de isocianatos monoméricos não reagidos, contribuindo em menor quantidade para o percentual mássico perdido [43].

As cargas vegetais utilizadas para confecção de RPUF apresentam teores significativos de extrativos e umidade, que podem chegar a 20% em massa. Tanto os extrativos, como a umidade estão ligadas por fortes interações secundárias, como pontes de hidrogênio e, por isso, a secagem em estufa pode não ser suficiente para causar a evaporação desses voláteis. Por esse motivo, RPUF carregadas geralmente apresentam um incremento no primeiro estágio de decomposição pois as partículas estão posicionadas no interior do poro, como comentado anteriormente [6].

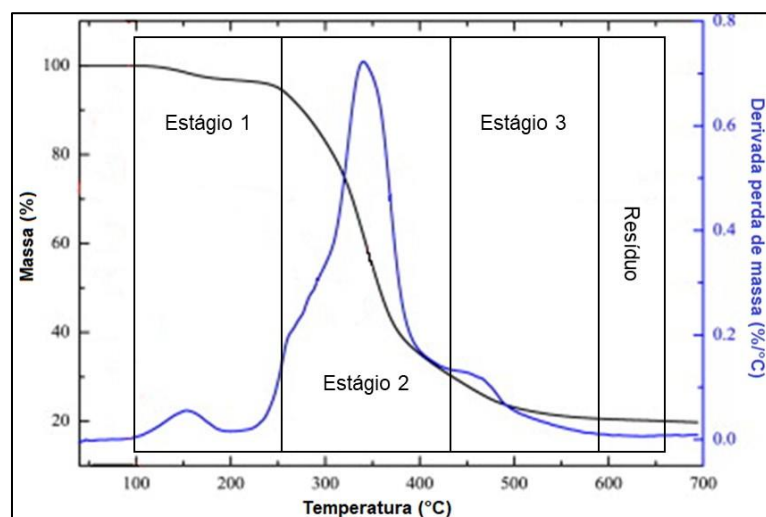


Figura 9: Curva típica de uma análise de TG em  $\text{N}_2$  para RPUF demonstrando os 3 estágios principais de decomposição. Fonte: adaptado de [44].

No segundo estágio (entre  $\approx 250\text{-}450^\circ\text{C}$ ) inicia a degradação de segmentos rígidos que fazem a ligação entre as cadeias maiores do PU (ligações cruzadas, formando HCN e  $\text{NO}_2$ )

[44]. Nesse estágio, PUs carregados com partículas apresentam pouco acréscimo em sua estabilidade, geralmente justificados pela menor influência das partículas nessas ligações, devido ao tamanho. Entretanto, aquelas RPUF carregados com nano materiais podem apresentar um acréscimo na estabilidade térmica nesse estágio de decomposição devido ao menor tamanho e maior afinidade com a matriz [6][5].

O último estágio de degradação é aquele entre  $\approx 450-600^{\circ}\text{C}$ , onde as ligações das moléculas maiores do PU são rompidas e a cinética de degradação é mais lenta, possuindo um menor pico na DTG comparada ao estágio dois, como exemplificado na Figura 9. Nesse estágio, são gerados voláteis como aminas primárias, secundárias, vinil-éteres e  $\text{CO}_2$ . Novamente, a afinidade e o tamanho de partícula governam este estágio e incrementos só são observados para menores tamanhos e maiores afinidades entre carga e PU. É importante ressaltar que a atmosfera empregada nos ensaios de TG influencia sua estabilidade térmica, podendo haver mais um estágio em atmosfera oxidativa (como o ar).

A condutividade térmica é um fator primordial em espumas PU destinadas ao isolamento térmico e o elevado teor de vazios do material, preenchido com o gás de expansão, promove baixos coeficientes de condutividade térmica. Segundo Calvo et al. [45], a condutividade térmica (CT) de RPUF é uma combinação da soma de fatores que contribuem para esta propriedade. Segundo o autor, além da CT ao longo das paredes celulares, fatores como grau de reticulação do PU, radiação térmica da fase gasosa e convecção do gás de expansão dentro da célula devem ser levados em consideração. Medidas confiáveis de CT, para espumas destinadas a produtos que utilizam a peça sem recobrimento (como em SIPs, por exemplo) são realizadas quando todo o agente expensor é substituído pelo ar atmosférico, este com maior condutividade térmica ( $25,6 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) comparado ao dióxido de carbono ( $14,5 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ou algum outro agente expensor possivelmente empregado. Ou seja, medidas de CT confiáveis para RPUF com alto teor de células fechadas podem ser obtidas somente após 12 dias da confecção [46].

Espumas carregadas podem ter incrementos em sua CT resultante da incorporação da carga dependendo da morfologia celular. Em geral, células menores contribuem para incremento dessa propriedade, aumentando a transferência de calor pelas paredes, uma vez que o gás de expansão é pelo menos 10 vezes mais isolante que o polímero sólido. Porém, as cargas podem atuar como barreiras de difusão, diminuindo a transferência de calor e consequentemente a CT [6]. Entretanto, também se deve considerar que se a interação entre carga e PU conferir um elevado teor de ligações cruzadas pode haver aumento de CT.



### 3.3.4 Propriedades dinâmico-mecânicas

Propriedades dinâmico-mecânicas são de grande importância em espumas PU já que muitas estão submetidas a carregamentos cíclicos quando aplicadas em produtos finais, como em colchões (flexíveis) ou no assoalho de caminhões (RPUF). Muitos autores investigam essas propriedades utilizando diversos tipos de *clamps*, e os mais recomendados são aqueles que submetem o material a cargas compressivas ou cisalhantes, apesar de haver estudos com bom grau de confiabilidade quando se utiliza *clamps* para flexão em 3 ou 4 pontos ou ainda para torção [47][48]. Além disso, a frequência de teste e a faixa de temperatura a serem analisadas devem ser cuidadosamente escolhidas, especialmente para espumas carregadas [49].

As propriedades obtidas por esse ensaio são módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e a razão entre eles, chamada de  $\tan \delta$ . Para determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), normalmente utiliza-se os resultados (Figura 10) do pico de  $E''$  ou de  $\tan \delta$ . Alguns autores relatam que este último proporciona valores mais próximos com ao ponto médio de transição visco-elástica das espumas, enquanto o pico em  $E''$  indica o ponto de início de queda da região vítrea [48][49]. Aumentos na frequência de teste podem causar incrementos na  $T_g$ , como observado na Figura 10 (linhas comparam frequência entre 10 e 0,1 Hz de cima para baixo), sendo 1 Hz a frequência mais encontrada para realização do ensaio [49].

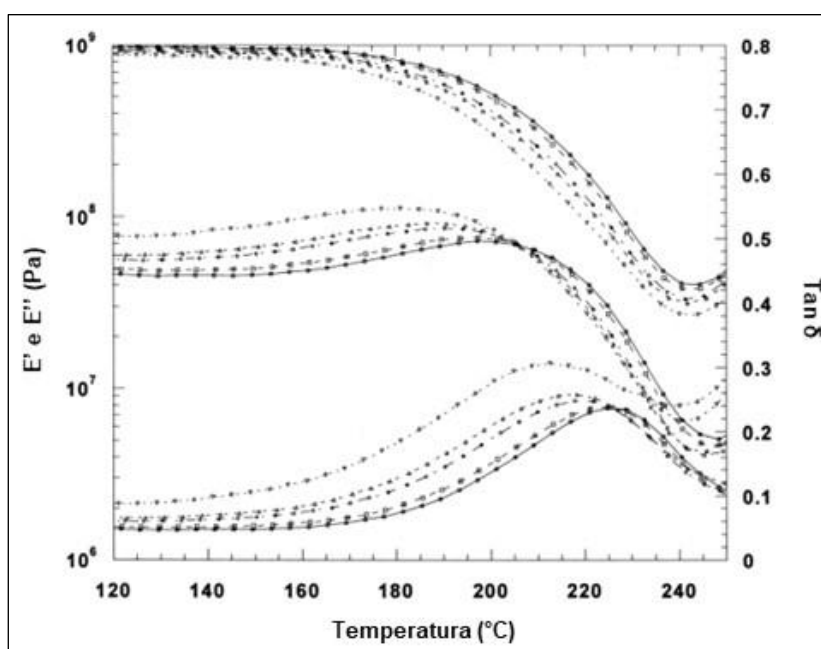


Figura 10: Curvas típicas de um ensaio dinâmico-mecânico em compressão para RPUF utilizando diversas frequências de teste (de cima para baixo,  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$ , respectivamente).

Fonte: adaptado de [49].

Assim como citado para as propriedades mecânicas, a adição de partículas de tamanho micrométrico em espumas carregadas geralmente traz decréscimo em propriedades dinâmico-mecânicas, justificado pelos rompimentos celulares e diferenças morfológicas anteriormente citadas. Analogamente, reforços nanométricos podem contribuir positivamente [23], também sendo relatados incrementos em valores de  $T_g$  para espumas reforçadas com cargas nanométricas [50]. Segundo Yan et al. [28], que reforçaram RPUF com nanotubos de carbono e nanoplaquetas de grafeno, o aumento na  $T_g$  e a diminuição nos valores de  $\tan \delta$  sugerem que a carga atua como um “reticulador físico”, por meio de fortes interações interfaciais, o que diminui a mobilidade da macromolécula polimérica, contribuindo para aumento de rigidez e estabilidade térmica das RPUF, também aumentando a região de transição vítrea.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Obtenção e caracterização das cargas utilizadas

Farinha de madeira de pinus foi obtida mediante a moagem (em moinho Willey) de serragem de madeira, doada por uma madeireira localizada no Sul do Brasil. Após moagem, a farinha foi peneirada (peneira de malha 100 *mesh*) e seca em estufa (60 °C até massa constante) e algumas de suas propriedades (e.g. teor de holo-celulose, lignina, extrativos e cinzas) são descritas em um trabalho já publicado [3]. Com base em resultados obtidos por análises termogravimétricas (seguindo a norma ASTM D7582), a farinha de madeira utilizada é composta de umidade (8,53% em massa), matéria volátil (76,53% em massa) e resíduo (14,94% em massa).

A NFC utilizada para o estudo foi obtida mediante desfibrilação mecânica em moinho coloidal, seguindo procedimento já publicado [51]. Polpa de *Eucalyptus* branqueada, doada pela empresa Suzano Papel e Celulose (Brasil), foi misturada em glicerina (99% de pureza) e levada a um liquidificador de laboratório para obtenção de uma suspensão pastosa. Essa mistura foi, então, submetida a 20 passagens em um moinho Super Masscolider (marca Masuko Sangyo®), com velocidade controlada de 1.500 rpm até obtenção de um gel de glicerina com nanofibras dispersas. Devido à viscosidade inicial da mistura, inicialmente, as pedras do moinho possuíam uma separação maior, a qual foi sendo diminuída progressivamente até a obtenção de fibras em nanoescala.

Para determinar o teor de NFC no gel, foi realizada uma amostragem em triplicata, substituindo-se a glicerina por água destilada, mediante três etapas de centrifugação (5.000 rpm; 15 min). Em seguida, o percentual mássico de fibra foi determinado por gravimetria. Na suspensão em água, o diâmetro médio e comprimento da NFC foi avaliado por microscopia óptica, utilizando 40 medidas para ambas dimensões Também avaliando-se a dispersão da NFC no poliálcool pela mesma técnica.

Para determinar o percentual de matéria volátil no gel de NFC/glicerina, foi realizada uma análise termogravimétrica (TG) (equipamento da TA Instruments, modelo Q50) em cadinho aberto, empregando-se uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, em uma faixa de temperatura entre 50 e 250 °C e uma rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. O cálculo foi realizado com base nos eventos térmicos consultados na literatura, como perda de massa em T<sub>onset</sub> (para DTG) para teor de umidade e pico na derivada da perda de massa (DTG) para percentual de glicerina [52].

Foi avaliada também a reatividade do gel de glicerina/NFC com o sistema PU, seguindo uma metodologia adaptada [6]. Nesse experimento, 1,00 g do gel e 1,00 g de glicerina pura

(descrição do fabricante na Tabela 1) foram misturados manualmente em separado com quantidade excessiva (2,00 g) de MDI e 0,10 g de catalisador. Essas misturas foram pós-curadas em estufa a 60 °C por 4 h e submetidas a análises por espectroscopia no infravermelho (equipamento ATR-IR da marca Bruker, modelo Alpha) na faixa do infravermelho médio de 3.500-500 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.2 Processo de moldagem das RPUF

A formulação para a produção das RPUF de base vegetal é apresentada na Tabela 1. Como poliol, óleo de mamona e glicerina foram utilizados em uma proporção de 3:1 em massa. Todas as RPUF foram produzidas com um leve excesso de MDI polimérico para garantir total reação do poliol, sendo empregado um índice NCO:OH de 1,2, tal como realizado na literatura [3].

Tabela 1: Formulação utilizada para a preparação das RPUF.

<b>Componente</b>	<b>Função</b>	<b>Distribuidor</b>	<b>Quantidade (partes/100 g)</b>
<b>Óleo de mamona</b>	Poliol	Ecopol Reciclagem de Polímeros Ltda.	24,0
<b>Glicerina</b>	Poliol	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.	8,0
<b>Etileno glicol</b>	Extensor de cadeia	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.	3,5
<b>Tegostab B8404®</b>	Surfactante	Evonik Degussa Brasil Ltda.	1,0
<b>Tegoamin DMEA®</b>	Catalisador	Evonik Degussa Brasil Ltda.	0,4
<b>MDI polimérico</b>	Diisocianato	Polisystem Indústria e Comércio	63,0
<b>Água destilada</b>	Agente expensor	-	1,4

RPUF foram produzidas com três diferentes teores de NFC (0%, 0,2% e 0,4 % em massa) pelo método de expansão livre. Posteriormente, as espumas com melhores resultados (maior módulo e resistência à compressão) foram submetidas a três diferentes graus de

confinamento (0%, 30% e 50%). A umidade remanescente no gel (NFC + glicerina) atuou como agente expander, sendo equilibrada pela adição de água destilada (quantidade descrita na Tabela 1), nas RPUF puras, e glicerina, para as RPUF com menor teor de NFC (0,2%).

Para fabricação das RPUF com farinha de madeira, foi utilizado um teor otimizado de 10% em massa, seguindo metodologia consultada na literatura [3][6] e dois graus de confinamento, assim como mencionado acima.

Para induzir o confinamento, as massas referentes ao preenchimento total do molde em expansão livre (para RPUF pura, com 10% de farinha de madeira e 0,4% de NFC) foram multiplicadas por 1,7 e 2 para produzir graus de confinamento de 30% e 50%, respectivamente. Foi utilizado um molde de aço inoxidável de formato prismático com as dimensões internas de  $10 \times 10 \times 12 \text{ cm}^3$  (dimensão maior na direção de expansão) e espessura de parede de 2 mm. Para melhor entendimento, o fluxograma abaixo pode ser observado.

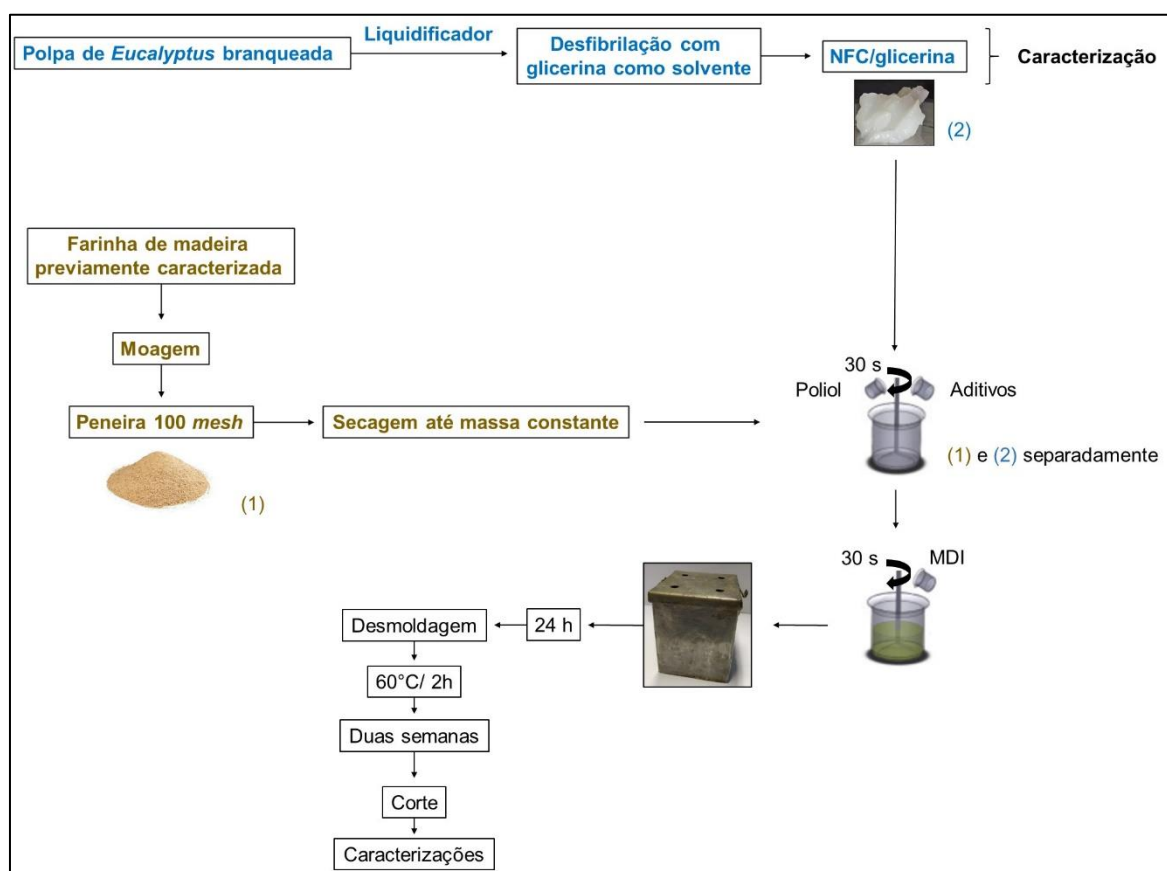


Figura 11: Fluxograma da parte experimental

A tampa do molde usado possui quatro orifícios de 1 cm de diâmetro. O molde foi revestido (incluindo os furos) com cera de carnaúba e papel pardo para facilitar a desmoldagem,

promover a liberação de gases gerados e para evitar vazamento de espuma. Posteriormente, a espuma foi desmoldada, o que se seguiu de uma pós-cura a 60 °C em estufa com circulação de ar e condicionamento sob temperatura e umidade do ar ambiente por 2 semanas.

### 4.3 Caracterização das RPUF

O plano paralelo à direção de expansão das RPUF foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Phenom modelo ProX desktop, utilizando feixe de elétrons de 5 kV. As amostras foram cuidadosamente cortadas, coladas em *stubs* e revestidas com uma camada fina de ouro. Foram estimados o diâmetro médio de célula (DC) ((largura da célula + comprimento da célula) / 2) e o índice anisotrópico (IA) (comprimento da célula - largura da célula) / comprimento da célula), usando 15 medidas por família (3 amostras com 5 imagens cada). As medidas foram realizadas a partir das imagens do MEV com auxílio do software Image J ®. Além disso, o conteúdo de vazios foi calculado de acordo com a equação 1, definida por Eaves, D. (2004) [53]:

$$V_c = 1 - \left( \frac{\rho_e}{\rho_p} \right) \quad (1)$$

Onde:  $V_c$  é o conteúdo vazios,  $\rho_e$  é a média da densidade aparente das RPUF expandidas e  $\rho_p$  foi calculado usando a lei das misturas, levando em consideração a densidade relativa do poliol e aditivos e MDI, medidos separadamente, usando um balão volumétrico.

A densidade aparente das RPUF (dimensões: 5,0 cm × 5,0 cm × 2,5 cm, dimensão menor na direção de expansão) foi determinada seguindo a ASTM D1622. Essas mesmas amostras foram testadas em compressão usando uma máquina universal de ensaios (equipamento Emic, modelo 23-5D) com carga aplicada paralela à direção de expansão. A velocidade de ensaio foi de 2,5 mm.min<sup>-1</sup> e a resistência à compressão foi lida no momento em que a carga se manteve constante (próximo a 3,3 mm de deslocamento da máquina), de acordo com a norma ASTM D1621.

Outras amostras de RPUF com as mesmas dimensões foram submetidas a testes de tração na direção paralela à expansão, a uma velocidade de 0,4 mm.min<sup>-1</sup>, seguindo a norma ASTM D1623. Cada amostra foi cuidadosamente colada a aparatos de teste de aço inoxidável nas superfícies superior e inferior, usando uma resina epóxi e fixados nos suportes da máquina universal de ensaios. Após esses ensaios mecânicos, as curvas medianas de cada grupo de

amostras foram selecionadas a fim de representa-los. O apêndice I deste trabalho mostra as curvas obtidas na integra.

As condutividades térmicas das RPUF foram medidas na direção de expansão. Foram realizados ensaios utilizando duas metodologias e comparados os resultados obtidos. Para as amostras com farinha de madeira as medidas foram realizadas em amostras prismáticas (dimensões:  $10 \times 10 \times 2$  cm<sup>3</sup>, menor dimensão na direção de subida) usando um medidor de fluxo de calor Fox 200 (Laser Comp), seguindo ASTM C518 e as com NFC foram medidas em triplicata, em amostras prismáticas (dimensões:  $5,0 \times 5,0 \times 1,0$  cm<sup>3</sup>, menor dimensão na direção de expansão), de acordo com a ABNT NBR 15220-5. As amostras foram colocadas entre uma placa fria e uma placa aquecida e a temperatura em cada placa foi lida a cada minuto até que cinco leituras consecutivas mostrassem uma variação menor que 0,3 °C. O fluxo de calor aplicado ao sistema foi determinado medindo uma amostra de isopor de referência com condutividade térmica conhecida. Por fim, a condutividade térmica foi calculada segundo a Lei de Fourier:

$$q = -k \cdot A \cdot \left( \frac{dT}{dx} \right) \quad (2)$$

Onde: q= fluxo de calor [W]; k= condutividade térmica [W.m<sup>-1</sup>. °C<sup>-1</sup>]; A= área [m<sup>2</sup>]; dT/dx= gradiente de temperatura [°C.m<sup>-1</sup>].

As RPUF com melhores propriedades mecânicas e menores condutividade térmicas seguiram para os ensaios térmicos e dinâmico mecânicos. Sendo que a estabilidade térmica foi avaliada por TG, utilizando o mesmo equipamento e metodologia citados acima. O módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E''), tan δ e a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) foram determinados com base em curvas obtidas por análises dinâmico-mecânicas (DMA) (em um equipamento da TA Instruments, modelo 2980), operando com *clamp* padrão *dual cantilever*. Os ensaios foram realizados em amostras prismáticas (dimensões: 3,5 mm × 1,2 mm × 4,5 mm, menor dimensão na direção de expansão) sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, frequência de 1 Hz e deformação de 10%, varrendo uma faixa de temperatura de 20 a 220 °C com rampa de aquecimento de 10 ° C.min<sup>-1</sup>. Por fim, avaliou-se a eficiência de reforço da NFC, utilizando a equação 3, e a capacidade de aumento de absorção de energia do material, avaliados através da diferença dos valores encontrados no pico em tan δ. [54]:

$$C = \left( \frac{\left( \frac{E'_g}{E'_r} \right)_{\text{NFC/RPUF}}}{\left( \frac{E'_g}{E'_r} \right)_{\text{Neat/RPUF}}} \right) \quad (3)$$

Onde:  $E'_g$  e  $E'_r$  são os módulos de armazenamento relacionados à região vítrea e elastomérica, respectivamente e  $C$  é a eficácia de reforço das cargas utilizadas, no caso a NFC.

#### 4.4 Tratamento estatístico

Alguns resultados obtidos (parâmetros morfológicos, densidade aparente e propriedades mecânicas) foram submetidos a testes de homogeneidade de variância de Levene antes da aplicação de análises de variância simples (ANOVA) e multifatorial (MANOVA). Sempre que a hipótese nula foi rejeitada, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey-Kramer ao nível de significância de 5%. Foram elaborados gráficos de barras para comparação entre as diferentes famílias ou tabelas para as análises de MANOVA.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Influência da farinha de madeira sobre as propriedades de RPUF confinadas

A Figura 12 mostra micrografias e fotos da superfície das espumas puras e com farinha de madeira, expandidas livremente e sob os dois graus de confinamento estudados (30 e 50%). A madeira proporcionou um aparente aspecto mais amarelado para as RPUF e à medida em que o grau de confinamento aumentou, também aumentou a tendência a esse padrão colorimétrico. Avaliando-se a estrutura celular formada, observa-se que aquelas RPUF puras apresentaram células com uma melhor formação, em comparação às carregadas, independentemente do percentual de confinamento utilizado. A madeira nesse caso, provocou uma desuniformidade na formação celular, com diversas células abertas ou deformadas, também aparentando um maior número de células rompidas. Essa aparência desuniforme da estrutura celular para RPUF com madeira já foi reportado por outros autores [3][4] e, geralmente, está associada à baixa afinidade da carga particulada com o polímero. Essa baixa afinidade não promove sítios de nucleação durante a polimerização do PU, caráter de extrema importância quando se objetiva incrementos em propriedades mecânicas.

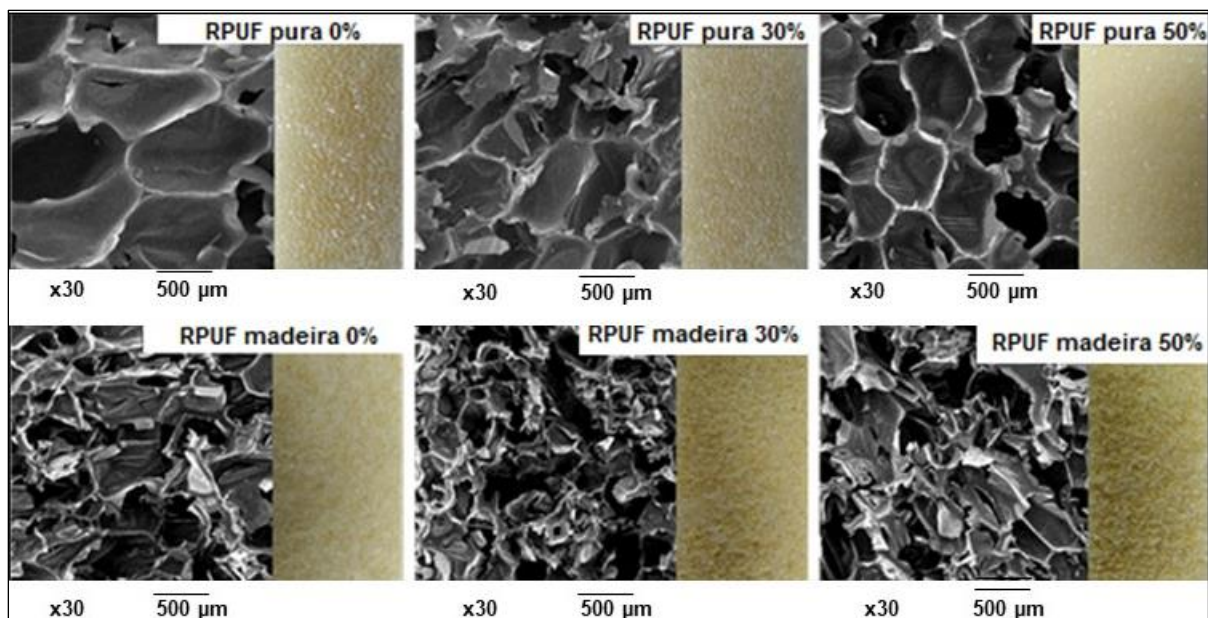


Figura 12: Micrografias e fotos da superfície das espumas puras e com farinha de madeira.

Apesar das diversas rupturas e desuniformidades celulares causadas pela inserção da farinha de madeira, de acordo com a Tabela 2, os resultados para as características morfológicas, para todas RPUF mostraram-se na faixa de tamanho e IA celular anteriormente

publicado por outros autores [3][24]. A expansão das RPUF puras sob confinamento não causou uma mudança no DC. Entretanto, as amostras com farinha de madeira apresentaram uma diminuição nesse parâmetro celular quando fabricadas utilizando o confinamento, não havendo diferenças entre os graus aplicados. Esse decréscimo está relacionado à deformação celular causada pela maior pressão no interior do molde, associada ainda à menor reatividade do sistema carregado [3][39]. Outros autores, também atribuem as deformações que ocorrem nas células à saturação de CO<sub>2</sub> no poliol a altas pressões [11].

Tabela 2: Comparações múltiplas para as propriedades morfológicas das RPUF com farinha de madeira produzidas sob diferentes graus de confinamento.

<i>Grau de confinamento</i> (%)	<i>RPUF pura</i>		<i>F<sub>estat</sub></i>	<i>RPUF/M</i>		<i>F<sub>estat</sub></i>
	IA (adm.)*			DC (µm)*		
<b>0</b>	2,22 <sup>0,17</sup> <b>Ba</b>	2,18 <sup>0,43</sup> <b>Aa</b>	0,01	1031,1 <sup>0,43</sup> <b>Ab</b>	611,7 <sup>0,38</sup> <b>Ba</b>	6,9
<b>30</b>	2,23 <sup>0,25</sup> <b>Ba</b>	1,88 <sup>0,19</sup> <b>Aa</b>	1,27	791,8 <sup>0,40</sup> <b>Ab</b>	368,2 <sup>0,33</sup> <b>Aa</b>	15,5
<b>50</b>	1,33 <sup>0,17</sup> <b>Aa</b>	1,98 <sup>0,31</sup> <b>Aa</b>	4,82	809,6 <sup>0,19</sup> <b>Ab</b>	421,4 <sup>0,36</sup> <b>Aa</b>	31,6
<b>F<sub>estat</sub></b>	7,47	0,25		1,65	5,26	

Em que: RPUF/M= RPUF incorporadas com 10% de farinha de madeira, IA= índice anisotrópico, DC= diâmetro de célula; F<sub>estat</sub> = estatística de teste. Coeficientes de variação estão sobrescritos. Letras diferentes correspondem a diferenças significativas entre os grupos, de acordo com o teste de Tukey-Kramer (p<0,05). Letras maiúsculas comparam nas colunas e minúsculas nas linhas

Ambos graus de confinamento não afetaram o IA para as RPUF com madeira, provavelmente porque a morfologia das células das RPUF expandidas livremente (0%) já foi marcada por um formato arredondado (baixo IA). Assim, como a madeira não incrementa a reatividade do sistema, não houve diferença entre os valores médios. Por outro lado, as RPUF puras 0% apresentaram maiores valores para o IA, em comparação com as confinadas à 50%. Nesse caso, as células poliméricas sem carga apresentaram maior homogeneidade, como observado nas micrografias. Por isso, o aumento da pressão no interior do molde arredondou ainda mais as células, o que é positivo no sentido de que as propriedades tecnológicas se tornam menos dependentes da direção de carregamento aplicada [24].

Como mostrado na Figura 13, ambos graus de confinamento (30% e 50%) induziram densificação nas RPUF pura e com farinha de madeira. Os graus de empacotamento das RPUF, ou seja, as diferenças percentuais na densidade aparente em relação às RPUF expandidas

livremente atingiram 53,6% e 72,9% para as RPUF pura e 6,9% e 13,2% para as RPUF com madeira, produzidas sob confinamentos de 30% e 50%, respectivamente. Para as RPUF 0% houve um aumento significativo de densidade (cerca de 40%). Esse efeito foi causado provavelmente pela maior densidade da farinha de madeira (na faixa de  $1,5 \text{ g/cm}^3$ , independente da espécie), que também deve ser levado em consideração para cálculo final da densidade aparente.

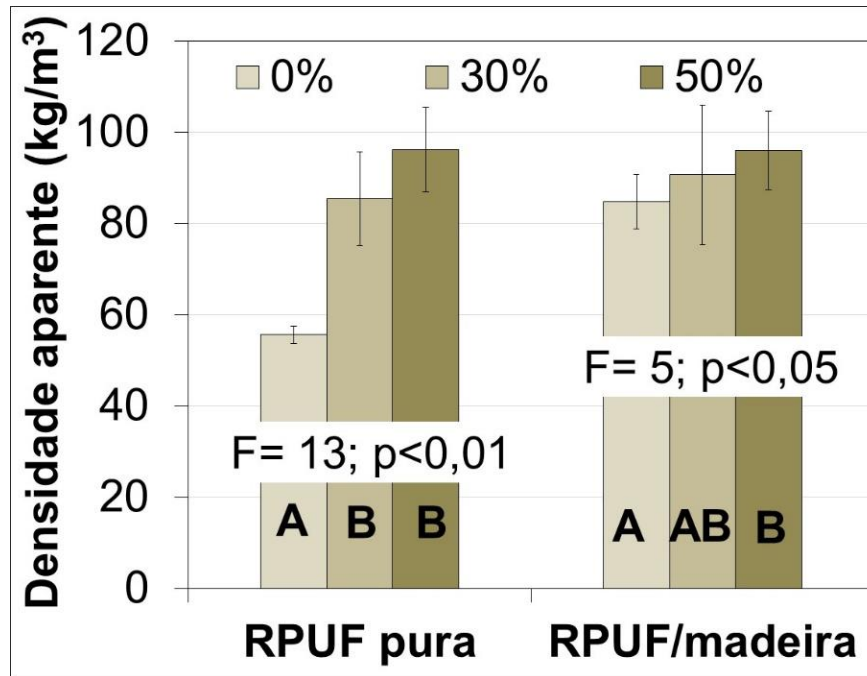


Figura 13: Densidade aparente para as RPUF pura e com farinha de madeira

Em relação à condutividade térmica das RPUF, conforme a Tabela 3, todas as RPUF apresentaram um valor de  $k$  próximo ao máximo exigido pela norma ASTM E1730, a qual estabelece as propriedades necessária à utilização de RPUF como núcleo em SIPs. Além disso, as condutividades térmicas das RPUF estudadas foram significativamente maiores do que as relatadas para RPUF de células fechadas em estudos anteriores, independentemente do uso de medidores de fluxo de calor [46]. As RPUF estudadas possuíam densidade aparente entre  $40 \text{ kg.m}^{-3}$  e  $60 \text{ kg.m}^{-3}$  para teores de células fechadas entre 86% e 93% e as condutividades térmicas variaram de  $0,022 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  a  $0,036 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . A diferença entre os valores médios obtidos nesse estudo e a maior parte dos valores verificados na literatura provavelmente se deu às duas semanas de pós-cura mencionadas na metodologia. Durante essa período, diversos segmentos celulares das RPUF são rompidos e ocorre a liberação parcial do gás de expansão, especialmente em RPUF com cargas [55][56].

Tabela 3: Valores medidos para coeficiente de condutividade térmica (k) das RPUF incorporadas com farinha de madeira.

<b>Grau de confinamento (%)</b>	<b>RPUF pura</b>	<b>RPUF/madeira</b>
<b>0</b>	0,0393	0,0396
<b>30</b>	0,0379	0,0363
<b>50</b>	0,0420	0,0402

\*Todos os valores são expressos em  $W.m^{-1}.K^{-1}$ .

No entanto, as RPUF puras e com farinha de madeira apresentaram menores valores de k após o confinamento a 30%, o que pode ser atribuído às menores variações na anisotropia e diâmetro médio celular, o que não modifica de forma mais significativa os valores encontrados. Para as confinadas a 50%, ocorreu um efeito oposto, ou seja, os valores de k superaram àqueles encontrados para as expandidas livremente (0%). Isso pode ser atribuído às diminuições nos valores do IA para as puras e CD para as com madeira, indicando uma maior compactação do material. Isso promoveu uma maior quantidade de material sólido e conseqüentemente maior capacidade de condução de calor. Além disso, de acordo com Delucis et al. [6], embora a condutividade térmica de RPUF seja principalmente dependente da morfologia celular, ela pode também ser afetada pela carga incorporada, se as partículas agirem como barreiras contra a propagação de calor. Devido à menor condutividade térmica da madeira, a contribuição da farinha diminui os valores encontrados, principalmente para aquelas espumas confinadas a 50%.

A Figura 14 (a) mostra as curvas medianas das RPUF pura e com farinha de madeira, obtidas nos ensaios de compressão e a Figura 14 (b,c) mostra os valores médios calculados para as propriedades compressivas. Em geral, quanto maior a densidade aparente, maior a resistência e o módulo em compressão, especialmente para as RPUF puras, o que indica uma melhor qualidade na formação de polímero nesses casos, comparadas às com farinha de madeira, como visto anteriormente nas micrografias. As curvas medianas, para todos os grupos, mostram um comportamento linear elástico inicial. Esse comportamento é comum e, geralmente, ocorre na faixa de 0 a 5% de deformação e alguns autores atribuem majoritariamente à flexão celular [57]. Após esse estágio, ocorre o colapso das células, comumente relatado para espumas PU como um platô, em que a tensão se mantém

aproximadamente constante, atribuído à perda de estabilidade nas paredes celulares finas, o que produz uma maior absorção de energia associada [14].

De acordo com Youssef et al. [57], o comportamento mecânico de RPUF de média densidade, sob compressão uniaxial, paralela à direção de expansão, é marcado por uma deformação elástica seguida pelo esmagamento das células poliméricas, que podem se tocar. Após isso, inicia o empacotamento e aumentos em tensão são só observados após elevadas deformações, quando o material já está empacotado.

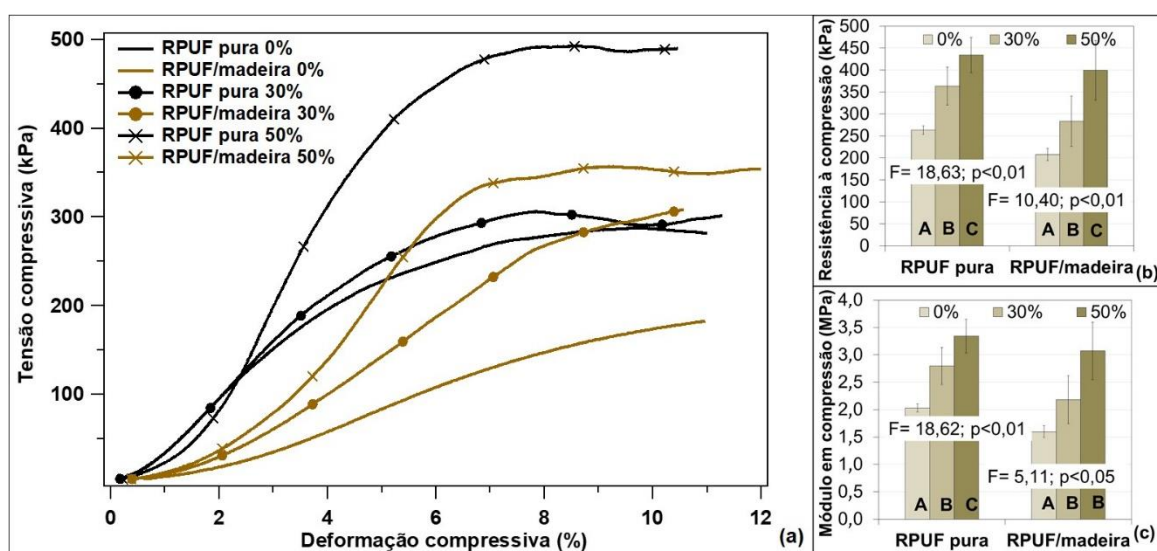


Figura 14: Curvas medianas representativas (a) e médias calculadas (b,c) para as propriedades compressivas das RPUF estudadas (letras diferentes dentro das barras indicam diferença estatística para a propriedade).

Em relação à inserção da farinha de madeira, a maior densidade aparente promovida pela carga não impediu efetivamente a propagação de microfissuras durante a deformação das RPUF, resultando na diminuição das propriedades compressivas para as RPUF expandidas livremente. Esse efeito pode ter ocorrido devido a estrutura celular menos uniforme dessa RPUF, como observado nas micrografias. Além disso, não se deve levar em consideração somente o aumento de densidade para incremento de rigidez e resistência, mas também a estrutura, formação celular e a compatibilidade da carga com o sistema PU.

Por fim, observa-se que a estrutura celular das RPUF produzidas sob confinamento de 50% foi capaz de superar a perda de desempenho mecânico que ocorreu devido à incorporação da farinha de madeira. Ou seja, as RPUF/madeira confinadas a 50% alcançaram módulo e resistência à compressão 5,8% e 51,6% superiores, respectivamente, em comparação com as RPUF puras expandidas livremente (0%). Alguns autores relatam incrementos semelhantes em

propriedades compressivas em ensaios de flexão de três pontos, atribuídos a uma fração de vazios diminuída devido ao maior empacotamento celular, promovido pelo incremento de densidade em RPUF [24].

Sob tração (Figura 15), as RPUF produzidas sob 50% de confinamento também apresentaram desempenho superior, como observado para compressão, principalmente em relação à resistência máxima. Esse grau de confinamento foi superior àqueles produzidos a 30%, exceto para inclinação da curva na Figura 15(a) (relacionada ao módulo aparente) e deformação na ruptura (Figura 15(c)) das RPUF carregadas. Novamente, o grau de confinamento de 50% foi capaz de superar a perda de resistência resultante da adição da farinha de madeira e, comparado à RPUF pura 0%, atingiu resistência cerca 26% superior (Figura 15(b)).

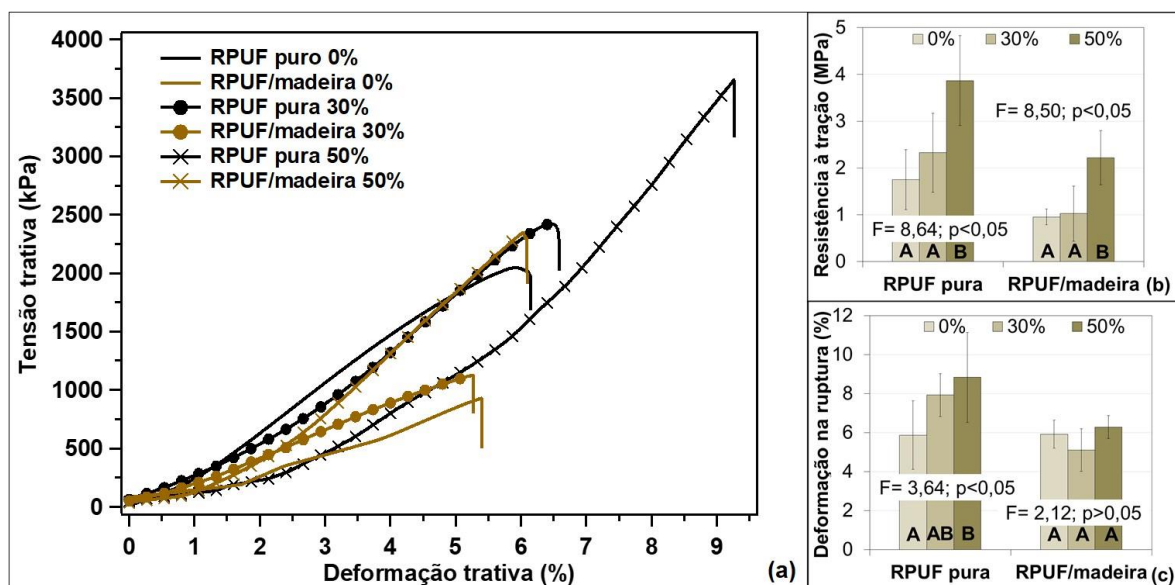


Figura 15: Curvas medianas representativas (a) e médias calculadas (b,c) para as propriedades em tração das RPUF estudadas (letras diferentes dentro das barras indicam diferença estatística para a propriedade).

Segundo a Figura 15(c), observa-se que a deformação na ruptura das RPUF puras foi significativamente incrementada quando as RPUF foram produzidas sob confinamento de 50%, mas não para aquelas em que a farinha de madeira foi incorporada, o que indica que o confinamento não foi eficaz no aumento da ductilidade para as RPUF carregadas. Isso pode ser um problema para as RPUF, pois a absorção de impacto está diretamente associado à deformação em ensaios de tração para polímeros celulares [58].

## 5.2 Propriedades do gel de glicerina/NFC e propriedades das RPUF expandidas livremente reforçadas com NFC

A partir das imagens de microscopia óptica da NFC em água Figura 16(a), foram avaliados o comprimento médio da NFC que foi  $0,33\ \mu\text{m}$  e diâmetro de  $0,021\ \mu\text{m}$ . Além disso, quando as fibras estão dispersas no poliol, em um conteúdo de 0,4% observa-se uma tendência em formar agregados, de acordo com as microscopias ópticas (Figura 16 (b)). Essa tendência é causada porque essas fibras não foram submetidas à tratamentos para incremento de carga superficial da celulose, como T.E.M.P.O., por exemplo, para melhorar a dispersão no poliol. No entanto, de acordo com Septavani A. et al. [30], um conteúdo superior a 0,4% em peso poderia proporcionar a formação de agregados e interferir no mecanismo de nucleação para formação de bolhas de  $\text{CO}_2$ . Diferentemente de polímeros semicristalinos, em RPUF a nucleação está relacionada primordialmente a formação de bolhas com menor tamanho e por consequência células menores e mais homogêneas, o que também contribui para aumento em propriedades mecânicas [59].

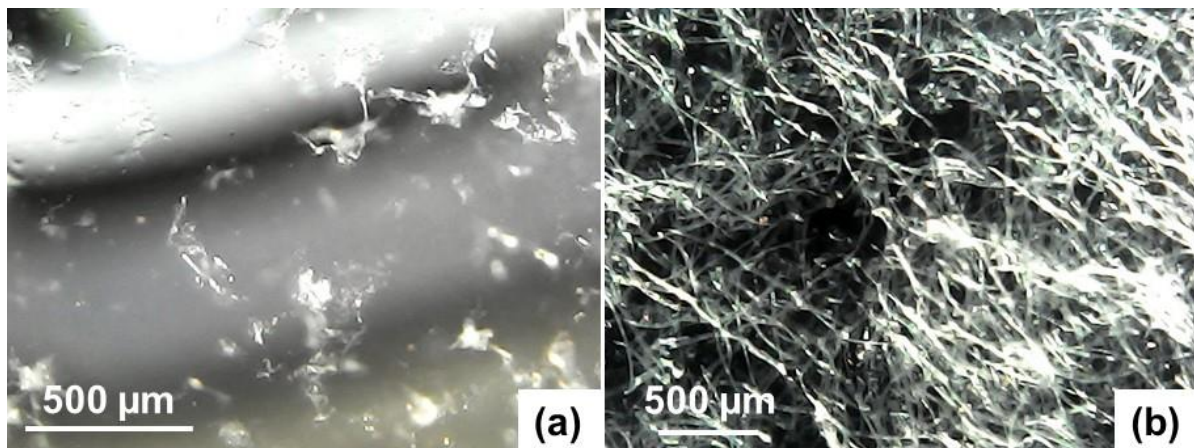


Figura 16: Microscopias ópticas da NFC dispersa em água (a) e em óleo de mamona e glicerina, em uma razão 3:1

Os resultados obtidos com a análise TG (Figura 17(a)) demonstram que o gel de NFC-glicerina é composto de 19,2% de matéria volátil, sendo majoritariamente umidade [33]. Esse teor de umidade foi considerado para equilibrar as formulações das RPUF puras e com menor teor de NFC. De acordo com os resultados da DTG, o pico em torno de  $210\ ^\circ\text{C}$  corresponde à decomposição do glicerol, responsável por cerca de 76% em massa de todo o gel à base de glicerina. A quantidade restante (5,3%) acima de  $250\ ^\circ\text{C}$  foi atribuída à NFC sem umidade e também a algum glicerol não volatilizado, isto é, quimicamente ligado por ligações secundárias à NFC [52].

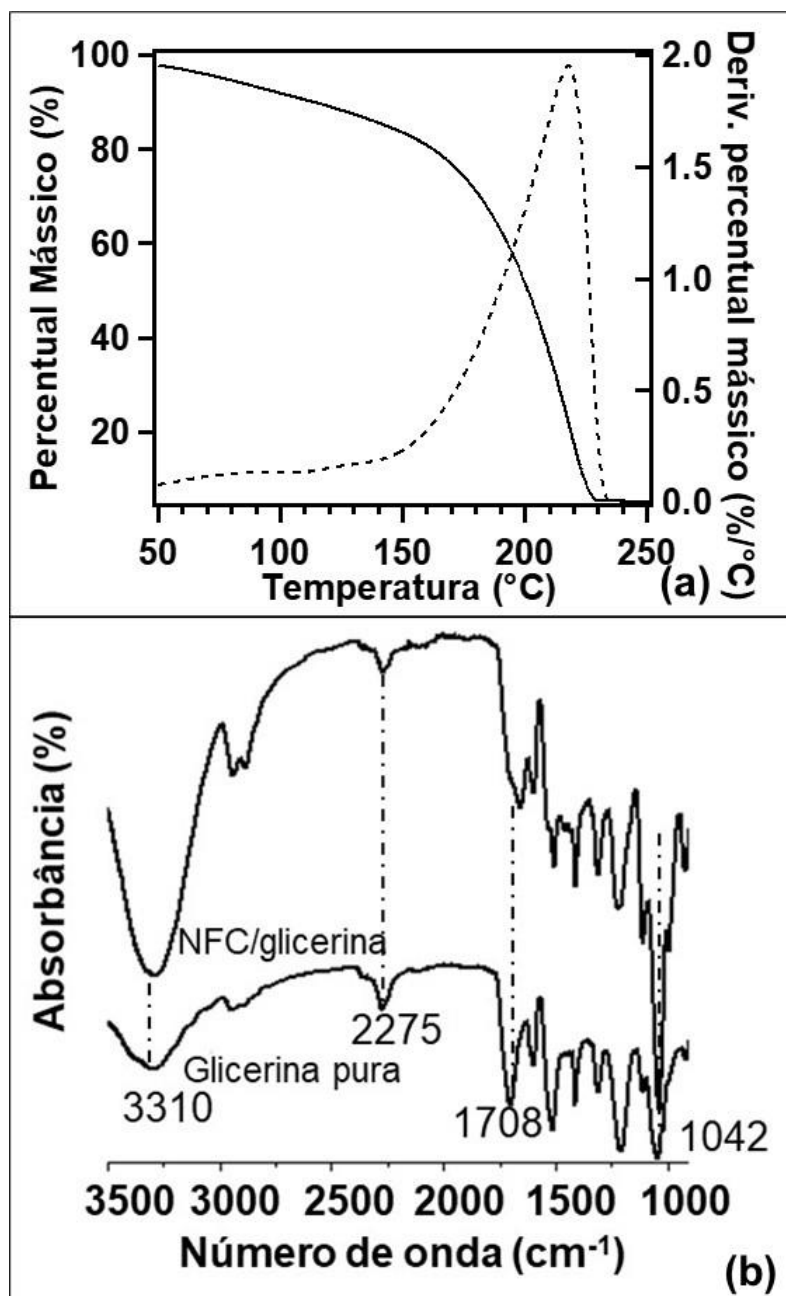


Figura 17: Curvas TG e DTG para o gel de glicerina com NFC (a) e espectros de infravermelho para a reação induzida do isocianato com gel de glicerina e NFC e com glicerina pura (b).

Baseado nos espectros de infravermelho (Figura 17 (b)), observa-se que o pico de 3.310  $\text{cm}^{-1}$  foi mais intenso para o gel NFC/glicerina, comparado à glicerina pura. Essa maior intensidade provavelmente foi causada pela maior umidade da mistura glicerina/ NFC, causada pelo processo de moagem no moinho, já que essa banda larga é relacionada aos grupamento - OH da água [48].



Observa-se, também, que o gel glicerina/NFC mostrou uma banda proeminente em  $1.042\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a vibrações de C–O dos polissacarídeos da celulose, que foi menos intensa para glicerina pura [34]. Além disso, não houveram grandes diferenças no pico referente a formação de grupamentos C=O de carbonilas ( $1708\text{ cm}^{-1}$ ) dos grupamentos uretânicos e o excesso de MDI produziu um pico proeminente em  $2.275\text{ cm}^{-1}$  em ambos os géis, o que é relacionado à presença de grupos NCO não reagidos [6]. A presença de grupos NCO não reagidos é importante para garantir que houve saturação das reações dos grupos hidroxila, tanto da carga, quanto do polioli.

A Figura 18 mostra as imagens MEV para algumas RPUF expandidas livremente em molde de madeira. Observa-se uma estrutura homogênea e sem aparentes rupturas celulares, com o incremento no teor de NFC. Também se observa uma estrutura celular mais fina e células mais alongadas para aquelas reforçadas com 0,4 % de NFC, o que pode estar associado ao aumento no grau de expansão e reatividade do sistema, associado ao aumento do número de sítios de nucleação para crescimento de bolhas das RPUF. Além disso, não se observa formação de agregados em nenhum percentual mássico, o que pode estar relacionado ao baixo teor de reforço empregado, o qual não atingiu o limite de saturação na matriz de PU.

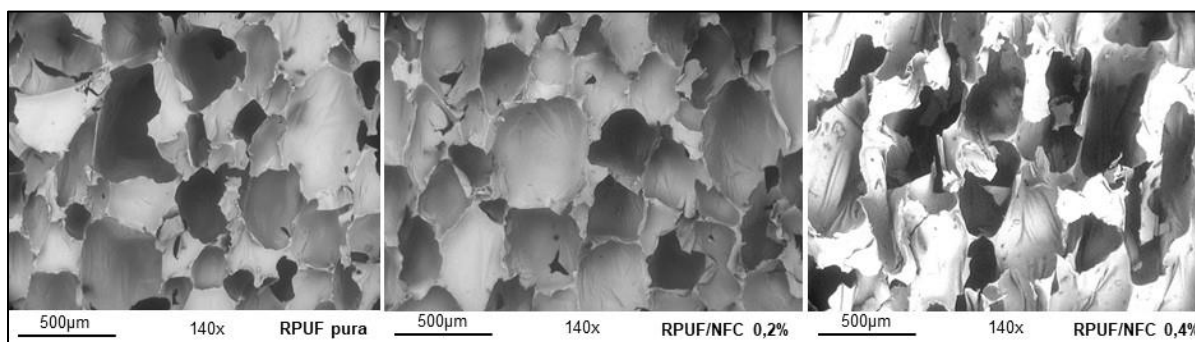


Figura 18: Imagens MEV para as RPUF com diferentes percentuais mássicos de NFC.

A Tabela 4 mostra os resultados para as propriedades morfológicas (avaliação quantitativa) e mecânicas em compressão das RPUF. Não houve diferença no IA e CD para as RPUF com 0,2% de NFC, em relação às puras, o que se justifica pelo baixo teor de carga empregado. Porém, com 0,4% de NFC houve uma leve tendência ao alongamento da célula e refinamento da estrutura (aumentando em cerca de 30% o IA), ocasionado provavelmente pela maior reatividade e aumento no número de sítios de nucleação.

Tabela 4: Propriedades morfológicas, mecânicas e densidade aparente para as RPUF com NFC expandidas livremente.

<b>Teor de NFC (% mássico)</b>	<b>IA (adm.)</b>	<b>DC (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Densidade aparente (<math>\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	<b><math>E_c</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_c</math> (kPa)</b>
<b>0</b>	0,224 <sup>0,57</sup> <b>A</b>	322,4 <sup>0,14</sup> <b>A</b>	42,19 <sup>0,02</sup> <b>A</b>	2,58 <sup>0,06</sup> <b>A</b>	166,22 <sup>0,03</sup> <b>A</b>
<b>0,2</b>	0,215 <sup>0,48</sup> <b>A</b>	340,2 <sup>0,16</sup> <b>A</b>	45,44 <sup>0,04</sup> <b>B</b>	3,97 <sup>0,11</sup> <b>B</b>	213,72 <sup>0,07</sup> <b>B</b>
<b>0,4</b>	0,288 <sup>0,34</sup> <b>B</b>	298,2 <sup>0,17</sup> <b>A</b>	57,13 <sup>0,06</sup> <b>C</b>	7,55 <sup>0,22</sup> <b>C</b>	342,51 <sup>0,06</sup> <b>C</b>
<b>F<sub>teste</sub></b>	9,37	1,03	25,17	35,83	88,10

Em que: IA= índice anisotrópico, DC= diâmetro médio da célula;  $E_c$ = Módulo em compressão;  $\sigma_c$ = tensão máxima em compressão;  $F_{\text{estat}}$  = estatística de teste. Coeficientes de variação estão sobrescritos. Letras diferentes correspondem a diferenças significativas entre os grupos, de acordo com o teste de Tukey-Kramer ( $p < 0,05$ ).

Apesar da maior anisotropia, não houve diferenças no DC para os diferentes teores de NFC, o que mostra que a celulose provoca alongamento celular, diminuindo também a largura de forma proporcional, o que não modifica o diâmetro médio medido. O maior refinamento celular provocou um incremento significativo na densidade aparente, para aquelas RPUF com 0,4% em massa de NFC (cerca de 35%). Esse aumento em densidade também justifica os aumentos em rigidez (cerca de 190% no módulo em compressão para as RPUF com 0,4%) e resistência (cerca de 106% em tensão máxima em compressão, para as mesmas), ainda que não haja uma relação linear entre essas propriedades.

Por último, observa-se que a saturação de NFC na matriz de PU não foi atingida com o teor de 0,4%, já que para menores teores não foi observado aumento nas propriedades mecânicas. Entretanto, limitações no processamento impossibilitam a adição de maiores teores na matriz, já que a NFC está dispersa em gel de glicerina em um teor de 5,11% em massa e a elevada viscosidade desse sistema impossibilita incrementos percentuais no gel, como descrito na metodologia. Sendo assim, todas as RPUF confinadas foram produzidas com um teor de NFC de 0,4 % em massa em relação à massa total da espuma.

### 5.3 Influência da adição do gel de NFC/glicerina sobre as propriedades de RPUF confinadas

A Figura 19 apresenta algumas imagens das análises de MEV usadas para calcular os parâmetros morfológicos das RPUF com 0,4 % em massa de NFC. É possível afirmar que há

uma tendência ao alongamento celular quando a NFC foi incorporada às RPUF expandidas livremente. Esse comportamento provavelmente é causado pelo aumento no número de sítios de nucleação para formação de bolhas do gás de expansão, como anteriormente citado. Além disso, as diminuições nos tempos de expansão total (130 s para as puras e 60 s para as com NFC) e de pega livre (100 s para as puras e 50 s para as com NFC), sugerem uma maior reatividade do sistema e a formação de uma maior quantidade de segmentos rígidos nas RPUF [30], respectivamente, atribuídos ao grande número de ligações entre o PU e a NFC. Por fim, nenhuma formação de agregados foi observada para as RPUF/ NFC expandidas livremente e uma relação íntima entre a carga e a matriz PU foi verificada para as NFC confinadas a 50%, uma vez que as nano fibras se apresentaram apenas no interior das paredes celulares das RPUF, o que muitos autores atribuem à uma boa compatibilidade entre a carga e a matriz [31].

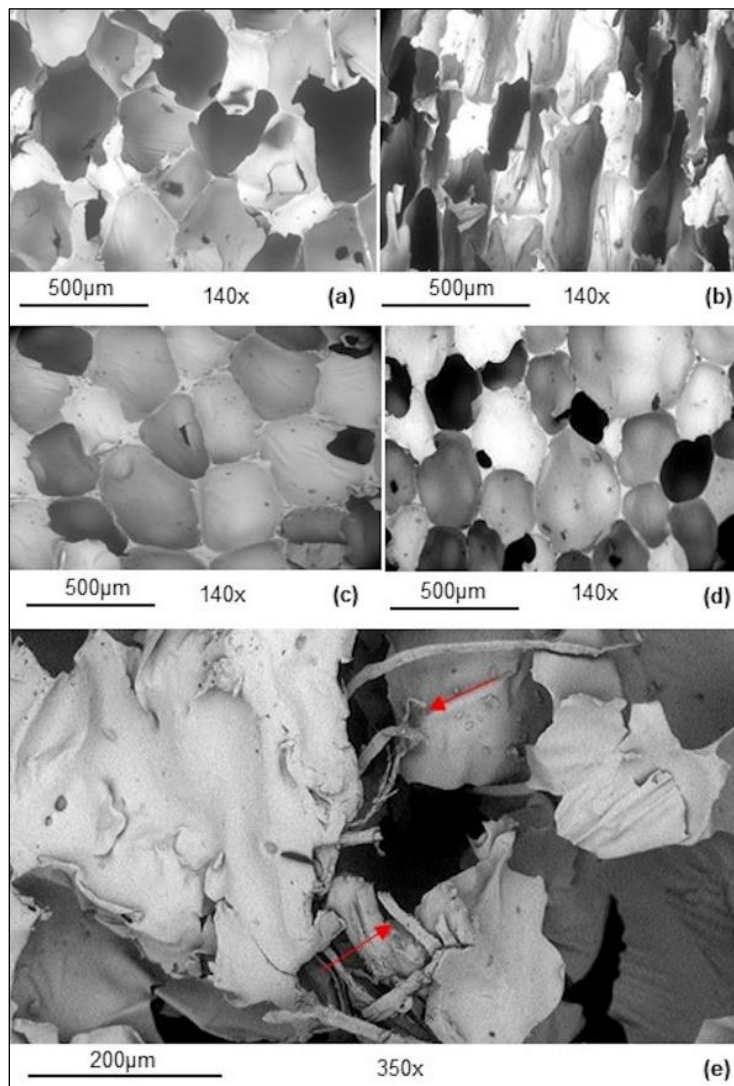


Figura 19: Imagens MEV dos planos paralelos à direção de expansão para RPUF pura (a) e com NFC (b) expandida livremente, bem como pura (c) e com NFC (d, e) confinadas a 50%.

A tabela 5 mostra os resultados calculados para as propriedades morfológicas das RPUF. Como esperado, a maior expansividade das RPUF, quando a NFC é adicionada, promoveu um alongamento celular e incremento no IA, em cerca de 39%, para as 0% RPUF. Além disso, é possível observar que quanto maior o grau de confinamento, menor o IA, principalmente para as RPUF/NFC confinadas a 50%, apresentando reduções de cerca de 116% em relação a 0%. Esse comportamento é possivelmente causado pelo aumento excessivo na pressão dentro do molde, relacionado à maior expansividade das NFC/RPUF, que foram limitadas pela tampa e promoveram um maior contato entre as paredes das células, agora mais próximas umas das outras. A maior pressão ainda promoveu diminuições no DC, sem diferenças entre os graus de confinamento para as RPUF com NFC.

Tabela 5: Comparações múltiplas para as propriedades morfológicas das RPUF pura e com NFC, demonstrando as interações entre os diferentes graus de confinamento

<i>Grau de confinamento</i> (%)	<i>RPUF pura RPUF/NFC</i>		<i>F<sub>estat</sub></i>	<i>RPUF pura RPUF/NFC</i>		<i>F<sub>estat</sub></i>
	<b>IA (adm.)*</b>			<b>DC (µm)*</b>		
<b>0</b>	0,28 <sup>0,18</sup> <b>Aa</b>	0,39 <sup>0,12</sup> <b>Cb</b>	38,6	361,7 <sup>0,05</sup> <b>Ab</b>	311,7 <sup>0,06</sup> <b>Ba</b>	53,2
<b>30</b>	0,28 <sup>0,26</sup> <b>Aa</b>	0,25 <sup>0,31</sup> <b>Ba</b>	1,09	368,9 <sup>0,14</sup> <b>Ba</b>	251,2 <sup>0,10</sup> <b>Aa</b>	58,6
<b>50</b>	0,24 <sup>0,24</sup> <b>Ab</b>	0,18 <sup>0,53</sup> <b>Aa</b>	4,3	378,1 <sup>0,12</sup> <b>Ba</b>	263,1 <sup>0,05</sup> <b>Aa</b>	81,9
<b>F<sub>estat</sub></b>	2,4	30,9		0,6	37,8	

Em que: IA= índice anisotrópico, DC= diâmetro de célula; F<sub>estat</sub> = estatística de teste. Coeficientes de variação estão sobrescritos. Letras diferentes correspondem a diferenças significativas entre os grupos, de acordo com o teste de Tukey-Kramer (p<0,05). Letras maiúsculas comparam nas colunas e minúsculas nas linhas

Para as RPUF puras, o aumento no grau de confinamento não promoveu diferenças para o IA, comportamento justificado quando os valores de DC são analisados para esse grupo, este último também sem diferenças. Portanto, células com IA medianas (cerca de 0,25) não apresentam diferenças nos valores de DC, independentemente do método de fabricação. Por fim, é possível observar que as RPUF 50% apresentaram um índice de anisotropia próximo a 0,1, o que está relacionado a um formato celular mais arredondado. Essa é uma característica especial, que possivelmente reduz a dependência de propriedades mecânicas relacionadas à direção de expansão.

Os valores médios para as densidades aparentes (Figura 20) alcançaram a faixa prevista na norma ASTM E1730 (entre 40 e 120 kg.m<sup>-3</sup>) referente a núcleos para SIPs. Além disso, houve aumentos de densidade significativos mediante a aplicação do confinamento, em que quanto maior o nível de restrição, maior foi a densificação, em todos os casos, o que provavelmente se deve à diminuição do DC comentado anteriormente.

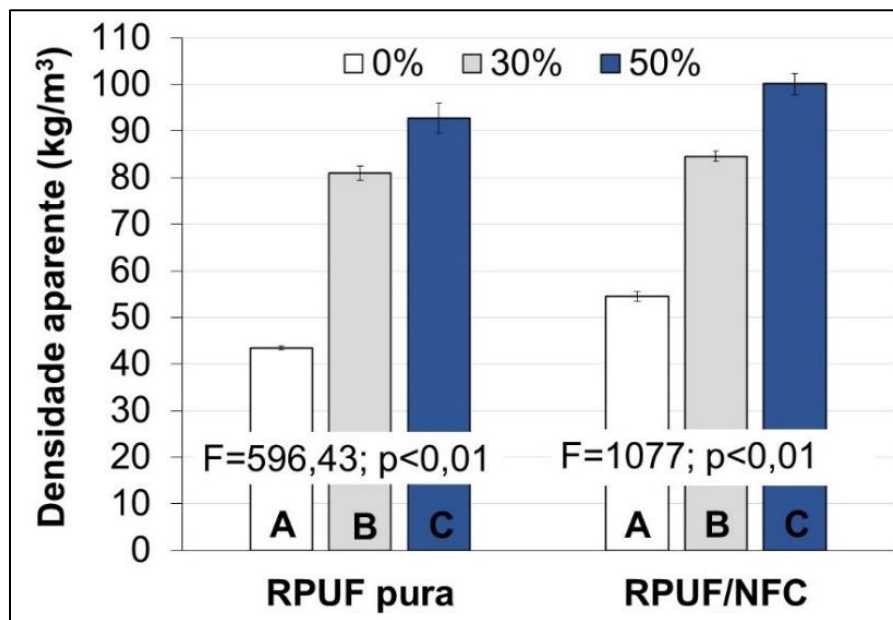


Figura 20: Densidade aparente para as RPUF pura e com NFC (letras diferentes dentro das barras indicam diferença estatística para a propriedade)

As densidades apresentadas na Figura 20 estão abaixo daquelas obtidas para RPUF incorporadas com madeira. Isso provavelmente se deve à pouca quantidade de reforço utilizado, e a menor densidade da NFC, em comparação com a farinha, sendo a contribuição para incremento, insignificante. O aumento para as RPUF com NFC, expandidas livremente provavelmente se deu aos menores valores de DC, anteriormente comentados.

Segundo as curvas obtidas com os ensaios de compressão (Figura 21(a)), as RPUF com NFC apresentaram comportamento compressivo típico de polímeros celulares rígidos, assim como discutido nos resultados apresentados para as RPUF com farinha de madeira. Como comentado anteriormente, no primeiro estágio uma deformação elástica é governada pela morfologia celular, na qual RPUF com alta rigidez de parede apresentam alto módulo de elasticidade. Depois disso, as células das RPUF se rompem e começa um empacotamento, indicado por um platô nas curvas de tensão vs deformação [60].

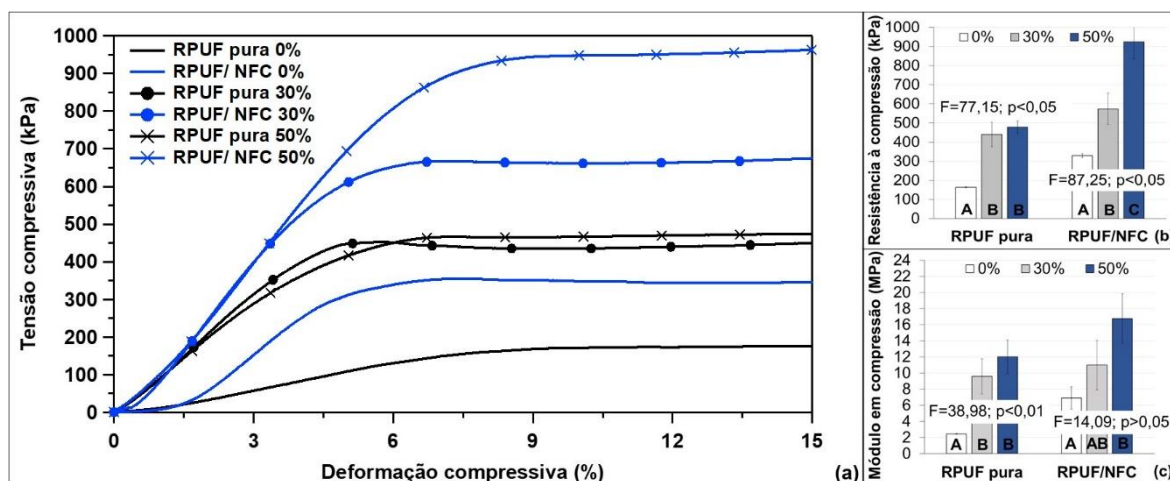


Figura 21: Curvas medianas representativas (a) e propriedades em compressão médias (b,c) para as RPUF puras e com NFC (letras diferentes dentro das barras indicam diferença estatística para a propriedade)

As RPUF/NFC 30 e 50% se comportaram de maneira um pouco diferente das demais (Figura 21(a)), pois não foi possível identificar um ponto de escoamento característico, geralmente associado à ruptura das células. Além disso, ambas RPUF apresentaram comportamento típico de materiais celulares de alta rigidez e densidade, como discutido na revisão bibliográfica, ainda que não apresentando aparência quebradiça. Esse efeito pode ser justificado pela presença da celulose no interior celular, incrementando a rigidez da parede, sem provocar uma maior friabilidade (material quebradiço) do material.

Para as RPUF expandidas livremente (0%), a adição de NFC levou a um aumento na resistência à compressão (cerca de 107%, segundo a Figura 21 (b)) e módulo (cerca de 187%, segundo a Figura 21(c)) em relação às RPUF puras. Esses ganhos provavelmente estão associados à maior anisotropia celular e presença da NFC no interior [61].

Para as espumas confinadas, o grau de confinamento de 50% apresentou maiores desempenhos mecânicos, atingindo valores de resistência à compressão (Figura 21 (b)) e módulo (Figura 21(c)) de 460% e 590%, respectivamente, superiores às RPUF puras não confinadas. Além disso, o incremento na região elástica das RPUF confinadas, especialmente para aquelas RPUF/NFC 50%, indica um aumento na capacidade de absorção de energia [21]. Apesar disso, essa avaliação é melhor abordada quando realizados ensaios de tração e dinâmico mecânicos.

Como observado nas curvas medianas para os ensaios de tração (Figura 22(a)), as RPUF mostraram um comportamento elástico com fratura frágil, conforme o esperado [62] e também observado para as RPUF com farinha de madeira. Segundo Gibson, L. J. [58], alguns polímeros celulares podem ter comportamento plástico em compressão e frágil em tração. Esse

efeito é governado principalmente pela concentração de tensão causada por uma imperfeição superficial (no caso os poros superficiais) o que causa rachaduras com crescimento abrupto e falha catastrófica em tração. Também se deve levar em consideração a estrutura celular das RPUF [24], a qual promove uma tendência a absorver energia elástica para incrementos de densidade e, portanto, aumentos no módulo elástico e deformação na ruptura (Figuras 22(b), (c)).

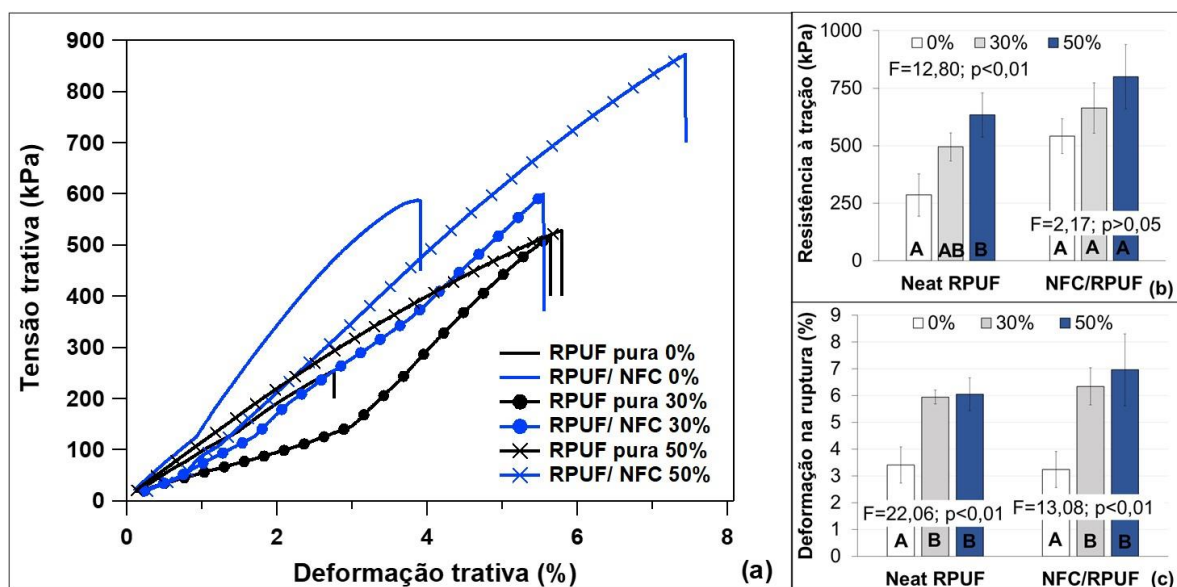


Figura 22: Curvas representativas (a) e propriedades em tração (b,c) para as RPUF puras e com NFC (letras diferentes dentro das barras indicam diferença estatística para a propriedade)

É possível observar na Figura 22(b) que todas as RPUF com NFC apresentaram aumentos na resistência à tração (cerca de 89%, 34% e 26%, comparando aquelas confinadas a 0, 30 e 50%, respectivamente), mas não na deformação na ruptura (Figura 22(c)), comparando-se os mesmos graus. Esses efeitos são justificados pela ligação química entre as RPUF e a NFC, o que aumenta a resistência. Entretanto, valores próximos de densidade aparente para as espumas puras e com NFC sugerem deformações próximas, assim como observado para as RPUF com farinha de madeira. Finalmente, todas NFC/ RPUF atenderam aos requisitos mínimos da ASTM E1730, que indica uma resistência mínima à compressão e à tração de 448,2 kPa e 517,1 kPa, respectivamente, para RPUF com densidade próxima a 72 kg.m<sup>-3</sup>.

O formato das curvas DMA, apresentados na Figura 23, se mostram aparente àqueles encontrados em estudos anteriores utilizando um *clamps* do tipo single cantilever [22]. Além disso, segundo alguns autores, a avaliação dos valores obtidos em  $\tan \delta$  demonstra melhor

exatidão na aferição do ponto médio de transição viscoelástica de RPUF, enquanto o pico em  $E''$  indica apenas o início da queda da região vítrea [23]. Por esse motivo foram avaliadas também a variação em  $\text{Tan } \delta$  (delta) com o incremento de temperatura (Figura 23 (b)).

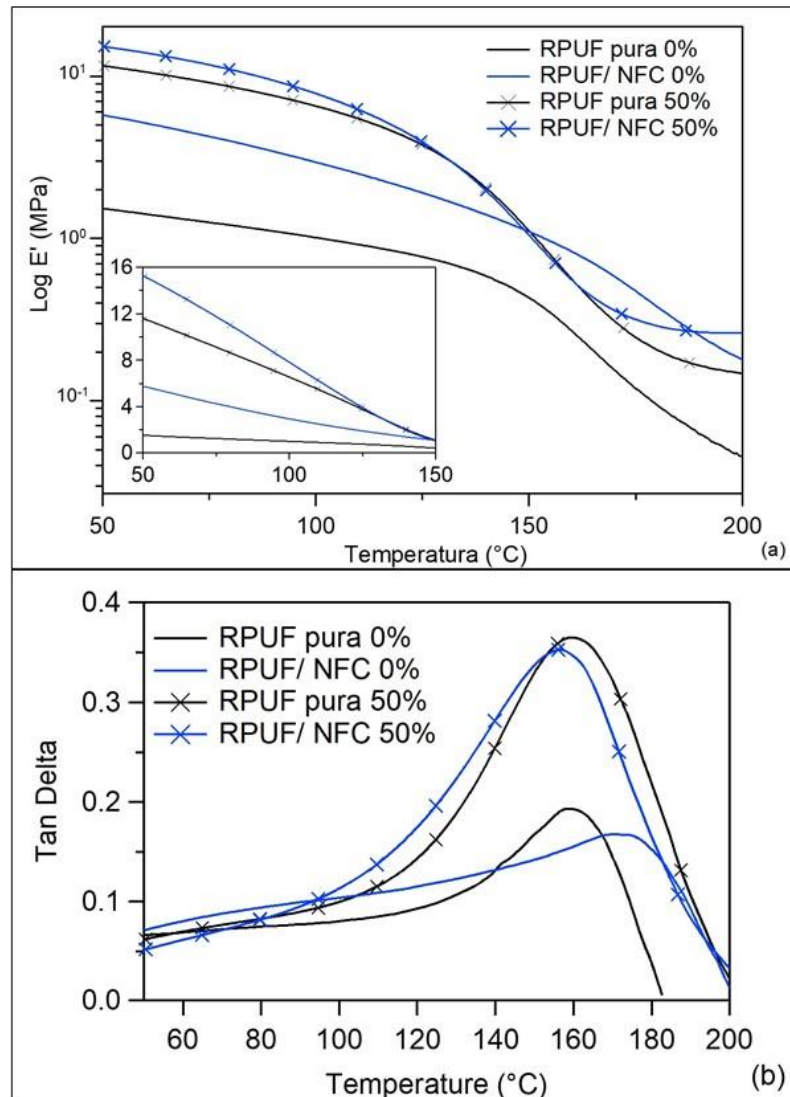


Figura 23: Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) (a) e  $\text{Tan } \delta$  (b) para as RPUF puras e com NFC.

Observando os resultados para as curvas de DMA, é possível identificar os três estágios claros que o ensaio geralmente proporciona. Sendo eles a região vítrea (entre 50-125 ° C), região de transição vítrea (entre 125-175 ° C) e região de estado elastomérico (após 200 ° C), este último relacionado principalmente aos domínios flexíveis do PU. Avaliando-se os resultados para  $E'$ , apresentados na tabela 6, é possível observar um aumento nos valores para a região vítrea ( $E'_g$ ) e elastomérica ( $E'_r$ ) quando a NFC é adicionada às RPUF, independentemente do grau de confinamento utilizado. Isso ocorre devido a possível ligação



da NFC tanto aos domínios flexíveis quanto rígidos da matriz de PU, o que aumenta ambos os valores. Além disso, deve-se levar em consideração a contribuição da NFC em incrementos em propriedades mecânicas. Segundo Besbes I. et al. (2011)[36], a formação de uma rede de celulose em polímeros, conectadas por ligações de hidrogênio, pode contribuir em até 5 GPa para incrementos em propriedades mecânicas para compósitos de matriz polimérica. Esses valores variam dependendo da dispersão do reforço na matriz e, portanto, valores intermediários devem ser considerados.

Tabela 6: Principais propriedades avaliadas para as análises de DMA

<b>RPUF</b>	<b>E'<sub>g 50°C</sub> (MPa)</b>	<b>E'<sub>r 200°C</sub> (MPa)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>Altura do pico em Tan Delta</b>	<b>C</b>
<b>Pura 0%</b>	1.53	1.01	160.6	0.195	-
<b>NFC 0%</b>	5.75	2.95	172.6	0.169	0.95
<b>Pura 50%</b>	11.60	6.54	159.8	0.366	-
<b>NFC 50%</b>	15.26	7.82	156.1	0.354	0.74

Em que: E'<sub>g 50 °C</sub> = módulo de armazenamento medido a 50°C; E'<sub>r 200 °C</sub> = módulo de armazenamento medido a 200°C; T<sub>g</sub> = temperatura de transição vítrea e C = coeficiente de eficácia do reforço

Os valores de C mostram uma ligeira diminuição quando o grau de confinamento é de 50%. Segundo Ornaghi et al., quanto menor o valor da constante C, maior a eficácia do material utilizado como reforço, o que pode estar relacionado à maior ligação entre a NFC e o PU, promovido pela maior pressão dentro do molde, devido ao confinamento [17]. Avaliando-se o pico em tan δ, é evidente que o incremento no grau de confinamento promoveu um aumento na capacidade de absorver energia, resultados também relacionados aos incrementos de densidade aparente e deformação na ruptura, mostrados nos ensaios de tração. Além disso, de acordo com Hejna A. [24], um aumento do pico, também indica uma distribuição mais nítida dos tempos de relaxação, o que confirma a hipótese de que quanto maior o grau de confinamento, maior a capacidade de dissipar energia. Por último, a NFC promoveu incrementos nos valores de T<sub>g</sub>, especialmente para as RPUF 0%, aqui a ligação química entre a celulose e a matriz PU contribuiu para esse resultado, e o confinamento não alterou de forma significativa os valores, quando se utiliza ou não a carga.

A cinética de degradação térmica de RPUF, assim como as etapas que ocorrem quando o material é sujeito a ensaios de TGA, é muito complexa, tendo um foco específico em diversos

trabalhos atualmente [44]. Muitos autores relatam reduções na estabilidade térmica de RPUF carregadas, justificados pela baixa interação entre as cargas e a matriz PU, o que causa muitas rupturas nas células adjacentes, mesmo se boa parte estiver dentro das paredes celulares [6]. De acordo com as curvas TGA apresentadas na Figura 24 e analisando os resultados da tabela 7, é possível avaliar que a NFC não promoveu diferenças nas temperaturas relacionadas ao primeiro estágio de decomposição do PU (relacionado à  $T_{5\%}$ ) para as RPUF 0% , o que é reportado como o estágio de degradação de segmentos rígidos [44]. Essa tendência indica que a NFC se liga com maior facilidade aos segmentos flexíveis do PU, resultado também relacionado aos maiores valores de  $E'_r$ . Além disso, quanto maior o grau de confinamento, melhor a interação entre a carga e a matriz, pois são observados aumentos em  $T_{5\%}$  para as NFC 50%. O que também aumenta os valores de  $E'_g$  para esse grupo.

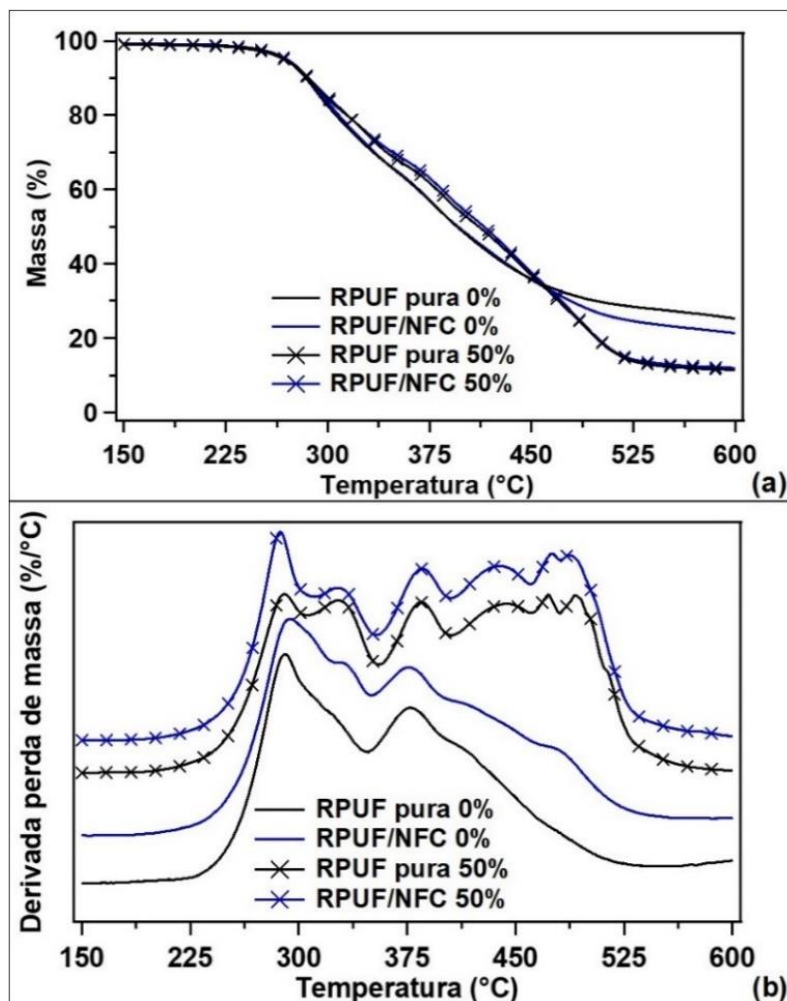


Figura 24: Curvas TG (a) e DTG (b) para as RPUF puras e com NFC, expandidas livre e sob confinamento de 50%

Tabela 7: Principais eventos térmicos avaliados para os ensaios de estabilidade térmica e valores de condutividade térmica e conteúdo de vazios para as RPUF puras e com NFC

<b>RPUF</b>	<b>T<sub>5%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>50%</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>	<b>k (W.m<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>c</sub> (%)</b>
<b>Pura 0%</b>	268,5	395,0	30,38	0,0299 ±0,0025	95,77
<b>NFC 0%</b>	269,0	395,6	26,29	0,0333 ±0,0030	94,62
<b>Pura 50%</b>	268,1	411,1	15,28	0,0287 ±0,0007	90,97
<b>NFC 50%</b>	270,0	414,9	15,48	0,0422 ±0,0028	90,13

Em que: T<sub>x%</sub>= temperatura em x% de perda de massa; k= coeficiente de condutividade térmica e V<sub>c</sub>= Conteúdo de vazios

Também se observa que as RPUF puras e com NFC 50% apresentaram maior estabilidade térmica na faixa de 300-450 °C do que as respectivas amostras controle (0%). Este aumento na estabilidade térmica é causado talvez pela diminuição do conteúdo dos vazios (V<sub>c</sub>) para esses grupos (tabela 7). Segundo Jiao et al. [44], a degradação térmica de RPUF é significativamente acelerada quando uma atmosfera oxidativa é utilizada, nesse caso ar. O aumento na velocidade de degradação leva a maior dissociação da ligação de uretano para formar isocianato e álcool (relacionado ao segundo estágio da decomposição térmica). Portanto, o maior grau de confinamento diminuiu o conteúdo de CO<sub>2</sub> aprisionado no interior da célula que, após duas semanas de pós cura, foi parcialmente substituído pelo ar atmosférico [46]. Essa tendência também promoveu reduções no % de resíduo, o que é reportado que a degradação em ar é concluída mais completamente do que em N<sub>2</sub> [44].

Finalmente, para as RPUF confinadas à 50%, é possível ver a formação de dois picos proeminentes da DTG em cerca de 400-525 °C, o que sugere que o mecanismo de degradação é mais rápido nessa faixa de temperatura. Em outras palavras, a decomposição térmica para as RPUF 50% é governada pela conversão de polióis e segmentos de poli-uréia em aminas e CO<sub>2</sub>, estes com menor influência da atmosfera de teste empregada [25].

Em relação aos resultados de condutividade térmica (k), é possível observar que a incorporação de NFC provocou um ligeiro aumento nessa propriedade para as RPUF 0 e 50%. Segundo Delucis et al. [6] o gás de expansão é o principal responsável pelas propriedades de isolamento de RPUF e células com menor DC podem contribuir para aumentos nessa propriedade, como observado na morfologia. Como foi visto, as RPUF puras 0 e 50% não apresentaram diferenças nessa propriedade, uma vez que o tamanho da célula não foi afetado pelo aumento no grau de confinamento. Já as com NFC, apresentaram um decréscimo, tanto para IA, como para DC, comparando os confinamentos de 0 e 50%. Além disso, avaliando-se

os resultados para  $V_c$ , é possível relacionar a maior condutividade térmica das espumas ao menor teor de vazios do material, tanto para as RPUF expandidas livremente com NFC, quanto para as confinadas a 50%. Nesse caso, a maior quantidade de material sólido para estes grupos facilita a transmissão de energia térmica e contribui para aumentos nos valores de  $k$ . Apesar da diminuição no desempenho de isolamento das RPUF, todas apresentaram resultados de acordo com a norma ASTM E 1730, ou seja, valor de  $k$  cerca de  $0,04 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , para uma densidade aparente máxima de  $192 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

## 6. CONCLUSÕES

Em relação às cargas utilizadas, a farinha de madeira proporcionou uma desuniformidade na formação celular, o que provocou inúmeras rupturas nas paredes das células, atribuídas ao maior tamanho das partículas em relação ao diâmetro celular das espumas, para aquelas expandidas livremente. Esse efeito gerou decréscimos nas propriedades mecânicas em compressão e tração. Além disso, a maior densidade da farinha, em relação ao polímero puro, causou incrementos de densidade, principalmente para aquelas espumas expandidas livremente.

Por outro lado, devido ao menor tamanho, a NFC contribuiu para a formação de células mais arredondadas e uniformes, em relação ao polímero puro. Apesar disso, a saturação de NFC no PU não foi atingida, já que um teor abaixo de 0,4% em massa não promoveu incrementos em propriedades mecânicas para as espumas expandidas livremente. Já o teor de 0,4% incrementou de forma significativa as propriedades mecânicas e térmicas das RPUF, assim como aumentos nas propriedades dinâmico-mecânicas.

A utilização do método de expansão sob confinamento das RPUF carregadas se mostrou eficiente em produzir RPUF quimicamente estáveis e não quebradiças. O incremento de densidade provocado pelo maior empacotamento celular promoveu uma estrutura celular mais uniforme para essas RPUF. Quanto a esses efeitos, RPUF confeccionadas sob 50% apresentaram incrementos de densidade e propriedades mecânicas em relação às RPUF expandidas livremente. O incremento de densidade foi capaz de contrabalancear as perdas em propriedades mecânicas causadas pela farinha de madeira. Além disso, quando esse método é utilizado em conjunto com a NFC, são observados incrementos ainda maiores em propriedades mecânicas e térmicas, incluindo estabilidade térmica e capacidade de absorção de energia oriunda da deformação, embora não tenha havido influência na condutividade térmica.

Por fim, as RPUF com NFC, confinadas ou não, possuem os requisitos para serem utilizadas como núcleos em SIPs, apresentando um menor custo comparadas a outros materiais celulares comumente utilizados, como espumas de PET e PVC. Sendo, portanto, uma boa alternativa para a indústria que utiliza estes materiais.

## **6.1 Sugestões para trabalhos futuros**

O aumento no teor do reforço no polioli e o estudo quanto ao limite de saturação da NFC nas RPUF é de suma importância, pois próximo ao limite podem ser observados incrementos em propriedades mecânicas ainda mais significativos.

Tendo em vista que algumas RPUF atenderam certas propriedades mínimas anteriormente discutidas previstas pela norma ASTM E1730, o estudo quanto ao comportamento em cisalhamento puro e em flexão das RPUF se faz importante projetando seu uso como núcleo em SIPs. Nesse sentido, poder-se-ia fabricar SIPs com faces que atendam o caráter ecológico associado as RPUF, aliando também níveis de rigidez e resistência suficientes. Exemplos possíveis são compósitos termorrígidos reforçados com fibras vegetais ou painéis estruturais de madeira.

A análise de suficiência amostral para algumas propriedades (morfológicas, por exemplo) ainda é pouco difundida na literatura, sendo que alguns autores divergem quanto à quantidade de amostras para se ter um resultado confiável para determinadas propriedades. Um estudo referente à suficiência amostral poderia utilizar simulações de Monte-Carlo ou algoritmos similares de geração de números aleatórios para predição.

Por fim, avaliar uma correlação entre viscosidade do meio (RPUF carregadas) e tamanho dos poros formados seria interessante, pois traria uma visão clara sobre as características morfológicas apresentadas neste trabalho. Além disso, a avaliação da elasticidade do PU carregado também poderia ser levada em consideração.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] R. de A. Delucis, W. L. E. Magalhães, C. L. Petzhold, and S. C. Amico, “Construction : Rigid Bio-based Polyurethane Foams for Sandwich Panels,” in *Encyclopedia of Polymer Applications*, 1st ed., M. Mishra, Ed. England, UK: CRC Press, Taylor & Francis group, 2018, pp. 1–15.
- [2] A. Agrawal, R. Kaur, and R. S. Walia, “PU foam derived from renewable sources: Perspective on properties enhancement: An overview,” *Eur. Polym. J.*, vol. 95, no. August 2017, pp. 255–274, 2017.
- [3] R. de A. Delucis, W. L. E. Magalhães, C. L. Petzhold, and S. C. Amico, “Forest-based resources as fillers in biobased polyurethane foams,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 3, p. 45684, 2018.
- [4] R. Gu and M. M. Sain, “Effects of Wood Fiber and Microclay on the Performance of Soy Based Polyurethane Foams,” *J. Polym. Environ.*, vol. 21, no. 1, pp. 30–38, 2013.
- [5] X. Zhou, M. M. Sain, and K. Oksman, “Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals,” *Compos. Part A*, vol. 83, pp. 56–62, 2016.
- [6] R. de A. Delucis, W. L. E. Magalhães, C. L. Petzhold, and S. C. Amico, “Thermal and combustion features of rigid polyurethane biofoams filled with four forest-based wastes,” *Polym. Compos.*, vol. 39, pp. E1770–E1777, 2018.
- [7] R. de A. Delucis, E. F. Kerche, D. A. Gatto, W. L. E. Magalhães, C. L. Petzhold, and S. C. Amico, “Surface response and photodegradation performance of bio-based polyurethane-forest derivatives foam composites,” *Polym. Test.*, vol. 80, p. 106102, 2019.
- [8] O. Faruk, M. Sain, R. Farnood, Y. Pan, and H. Xiao, “Development of Lignin and Nanocellulose Enhanced Bio PU Foams for Automotive Parts,” *J. Polym. Environ.*, vol. 22, no. 3, pp. 279–288, 2014.
- [9] N. Hossieny, S. S. Shrestha, O. A. Owusu, M. Natal, R. Benson, and A. Desjarlais, “Improving the energy efficiency of a refrigerator-freezer through the use of a novel cabinet/door liner based on polylactide biopolymer,” *Appl. Energy*, vol. 235, no. November 2018, pp. 1–9, 2019.

- [10] “<http://www.riplast.com.br/injecao-de-pecas-em-poliuretano.php>,”  
<http://www.riplast.com.br/injecao-de-pecas-em-poliuretano.php>. .
- [11] M. S. Koo, K. Chung, and J. R. Youn, “Reaction injection molding of polyurethane foam for improved thermal insulation,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 7, pp. 1177–1186, 2001.
- [12] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, and A. R. Yuvaraj, “Polyurethane types, synthesis and applications – a review,” *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 114453–114482, 2016.
- [13] L. Abele, *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*, 2nd ed. Hanser, 1994.
- [14] E. A. M.L. Ju, H. Jmal, R. Dupuis, “Visco-Hyperelastic Constitutive Model for Modeling the Quasi-Static Behavior of Polyurethane Foam in Large Deformation,” *Polymer Eng. Sci.*, vol. 55, no. 8, pp. 1795–1804, 2015.
- [15] A. Cornille, C. Guillet, S. Benyahya, C. Negrell, B. Boutevin, and S. Caillol, “Room temperature flexible isocyanate-free polyurethane foams,” *Eur. Polym. J.*, vol. 84, pp. 873–888, 2016.
- [16] C. Zhang and M. R. Kessler, “Bio-based polyurethane foam made from compatible blends of vegetable-oil-based polyol and petroleum-based polyol,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 4, pp. 743–749, 2015.
- [17] W. He *et al.*, “Flow reactor synthesis of bio-based polyol from soybean oil for the production of rigid polyurethane foam,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020.
- [18] M. A. Mosiewicki, G. A. Dell’Arciprete, M. I. Aranguren, and N. E. Marcovich, “Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour,” *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 25, pp. 3057–3072, 2009.
- [19] F. Saint-Michel, L. Chazeau, E. Chabert, and J. Cavaille, “Mechanical properties of high density polyurethane foams : I . Effect of the density,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, pp. 2700–2708, 2006.
- [20] M. Thirumal, D. Khastgir, N. K. Singha, B. S. Manjunath, and Y. P. Naik, “Effect of Foam Density on the Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foam,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, pp. 1810–1817, 2008.



- [21] B. Hwang, S. Kim, J. Kim, J. Kim, and J. Lee, “Dynamic compressive behavior of rigid polyurethane foam with various densities under different temperatures,” *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 180, no. October 2019, p. 105657, 2020.
- [22] D. Karagiozova, D. W. Shu, G. Lu, and X. Xiang, “On the energy absorption of tube reinforced foam materials under quasi-static and dynamic compression,” *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 105, pp. 102–116, 2016.
- [23] S. Członka, A. Strąkowska, K. Strzelec, A. Kairyte, and S. Vaitkus, “Composites of rigid polyurethane foams and silica powder filler enhanced with ionic liquid,” *Polym. Test.*, vol. 75, no. November 2018, pp. 12–25, 2019.
- [24] M. Nar, C. W. III, and N. A. D’Souza, “Rigid Polyurethane and Kenaf Core Composite Foams,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 1, pp. 132–144, 2015.
- [25] D. Xu, K. Yu, and K. Qian, “Effect of tris ( 1-chloro-2-propyl ) phosphate and modified aramid fiber on cellular structure , thermal stability and flammability of rigid polyurethane foams,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 144, pp. 207–220, 2017.
- [26] Y. H. Yu, I. Choi, S. Nam, and D. G. Lee, “Cryogenic characteristics of chopped glass fiber reinforced polyurethane foam,” *Compos. Struct.*, vol. 107, pp. 476–481, 2014.
- [27] M. A. L. Junior, M. C. de S. Alves, I. de D. Valarelli, L. E. de A. Sanchez, and F. R. da C. Perez, “O CONTEXTO BRASILEIRO E AS OPORTUNIDADES DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE MADEIRA,” *Rev. Saúde e Meio Ambient. – RESMA*, vol. 5, no. 3, pp. 24–40, 2017.
- [28] D. Yan, L. Xu, C. Chen, J. Tang, X. Ji, and Z. Li, “Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes,” *Polym. Int.*, vol. 61, pp. 1107–1114, 2012.
- [29] S. H. Kim *et al.*, “Nanoclay Reinforced Rigid Polyurethane Foams,” *J. of Applied Polymer Sci.*, vol. 117, pp. 1992–1997, 2010.
- [30] A. A. Septevani, D. A. C. Evans, P. K. Annamalai, and D. J. Martin, “The use of cellulose nanocrystals to enhance the thermal insulation properties and sustainability of rigid polyurethane foam,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 107, no. December 2016, pp. 114–121, 2017.
- [31] X. Zhou *et al.*, “Dispersion and reinforcing effect of carrot nanofibers on

- biopolyurethane foams,” *Mater. Des.*, vol. 110, pp. 526–531, 2016.
- [32] H. Kargarzadeh *et al.*, “Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review,” *Polymer (Guildf)*., vol. 132, pp. 368–393, 2017.
- [33] K. G. Satyanarayana, A. Rangan, V. S. Prasad, and W. L. E. Magalhães, “Preparation, Characterization, and Applications of Nanomaterials (Cellulose, Lignin, and Silica) from Renewable (Lignocellulosic) Resources,” in *Handbook of Composites from Renewable Materials*, John Wiley., vol. 7, no. 483, V. K. Thakur, M. K. Thakur, and M. R. Kessler, Eds. NJ, US: Scrivener Publishing, 2017, pp. 1–66.
- [34] R. M. Neves, K. S. Lopes, M. G. V Zimmermann, M. Poletto, and A. J. Zattera, “Cellulose Nanowhiskers Extracted from Tempo- Oxidized Curaua Fibers Cellulose Nanowhiskers Extracted from Tempo-Oxidized Curaua,” *J. Nat. Fibers*, vol. 0, no. 00, pp. 1–11, 2019.
- [35] L. M. Chiacchiarelli, P. Cerrutti, and E. A. Flores-johnson, “Compressive behavior of rigid polyurethane foams nanostructured with bacterial nanocellulose at low and intermediate strain rates,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 48701, pp. 1–13, 2020.
- [36] I. Besbes, M. Rei, and S. Boufi, “Nanofibrillated cellulose from Alfa , Eucalyptus and Pine fibres : Preparation , characteristics and reinforcing potential,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 3, pp. 1198–1206, 2011.
- [37] F. V. Pereira, J. P. de M. Everton Luiz de Paulaa, A. de A. Lucas, and V. Mano, “BIONANOCOMPÓSITOS PREPARADOS POR INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE EM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS POR MEIO DE EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE, AUTOMONTAGEM OU ELETROFIAÇÃO,” *Quim. Nova*, vol. 37, no. 7, pp. 1209–1219, 2014.
- [38] Celso Carlino Maria Fornari Junior, *Fibras vegetais para compósitos poliméricos*, 1st ed. Ilhéus-BA: Universidade Estadual de Santa Cruz, 2017.
- [39] S. Q. S. F. Jiang Yuan, “Effect of the Addition of Wood Flours on the Properties of Rigid Polyurethane Foam,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, pp. 2902–2909, 2009.
- [40] Q. M. LI, I. MAGKIRIADIS, and J. J. HARRIGAN, “Compressive Strain at the Onset of Densification of Cellular Solids,” *J. Cell. Plast.*, vol. 42, no. September 2006, pp. 371–392, 2006.

- [41] R. Gu, S. Konar, and M. Sain, "Preparation and Characterization of Sustainable Polyurethane Foams from Soybean Oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 89, pp. 2103–2111, 2012.
- [42] J. J. Espadas-Escalante and F. Avilés, "Anisotropic compressive properties of multiwall carbon nanotube / polyurethane foams," *Mech. Mater.*, vol. 91, pp. 167–176, 2015.
- [43] E. Głowinska and J. Datta, "Structure, morphology and mechanical behaviour of novel bio-based polyurethane composites with microcrystalline cellulose," *Cellulose*, vol. 22, pp. 2471–2481, 2015.
- [44] L. Jiao, H. Xiao, Q. Wang, and J. Sun, "Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 12, pp. 2687–2696, 2013.
- [45] M. Santiago-Calvo *et al.*, "Evaluation of the thermal conductivity and mechanical properties of water blown polyurethane rigid foams reinforced with carbon nanofibers," *Eur. Polym. J.*, vol. 108, no. August, pp. 98–106, 2018.
- [46] S. Estravís, J. Tirado-mediavilla, M. Santiago-calvo, J. L. Ruiz-herrero, F. Villafañe, and M. Á. Rodríguez-pérez, "Rigid polyurethane foams with infused nanoclays : Relationship between cellular structure and thermal conductivity," vol. 80, pp. 1–15, 2016.
- [47] D. J. Lee *et al.*, "Experimental characterization of temperature dependent dynamic properties of glass fiber reinforced polyurethane foams," *Polym. Test.*, vol. 74, no. November 2018, pp. 30–38, 2019.
- [48] S. Członka, M. F. Bertino, and K. Strzelec, "Rigid polyurethane foams reinforced with industrial potato protein," *Polym. Test.*, vol. 68, pp. 135–145, 2018.
- [49] L. Chang, Y. Xue, and F. Hsieh, "Dynamic-Mechanical Study of Water-Blown Rigid Polyurethane Foams with and without Soy Flour," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, pp. 2027–2035, 2001.
- [50] N. D. Luong *et al.*, "Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties," *Eur. Polym. J.*, vol. 81, pp. 129–137, 2016.

- [51] W. L. E. Magalhães, F. C. Claro, M. de Matos, and E. C. Lengowski, “Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal,” *Embrapa Florestas*, vol. 404, pp. 1–5, 2017.
- [52] M. L. Castelló, J. Dweck, and A. D. A. G., “Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 97, pp. 627–630, 2009.
- [53] D. Eaves, *Handbook of polymer foams*, 1st ed. 2004.
- [54] H. L. Ornaghi, A. S. Bolner, R. Fiorio, A. J. Zattera, and S. C. Amico, “Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, pp. 887–896, 2010.
- [55] C. Lorusso, V. Vergaro, F. Conciauro, G. Ciccarella, and P. M. Congedo, “Thermal and mechanical performance of rigid polyurethane foam added with commercial nanoparticles,” *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 1–9, 2017.
- [56] S. An, G. J. Suppes, and T. K. Ghosh, “Simulation of the Optimized Thermal Conductivity of a Rigid Polyurethane Foam during Its Foaming Process,” *Fibers Polym.*, vol. 20, no. 2, pp. 358–374, 2019.
- [57] S. Youssef, E. Maire, and R. Gaertner, “Finite element modelling of the actual structure of cellular materials determined by X-ray tomography,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 3, pp. 719–730, 2005.
- [58] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids\_ Structure and Properties*. London (UK): Cambridge University Press, 1999.
- [59] S. Pérez-tamarit, E. Solórzano, R. Mokso, and M. A. Rodríguez-pérez, “In-situ understanding of pore nucleation and growth in polyurethane foams by using real-time synchrotron X-ray tomography,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 166, no. January, pp. 50–54, 2019.
- [60] K. B. Park, M. S. Kim, J. H. Kim, S. K. Kim, and J. M. Lee, “Analysis of the mechanical properties of polymer materials considering lateral confinement effects,” *J. Polym. Eng.*, vol. 39, no. 5, pp. 432–441, 2019.
- [61] Y. Li, H. Ren, and A. J. Ragauskas, “Rigid polyurethane foam/cellulose whisker nanocomposites: Preparation, characterization, and properties,” *J. Nanosci.*

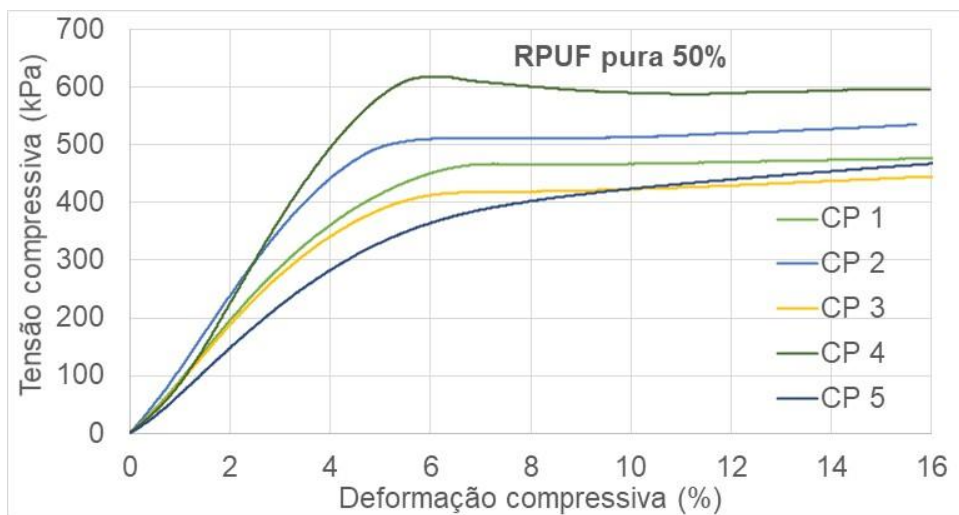
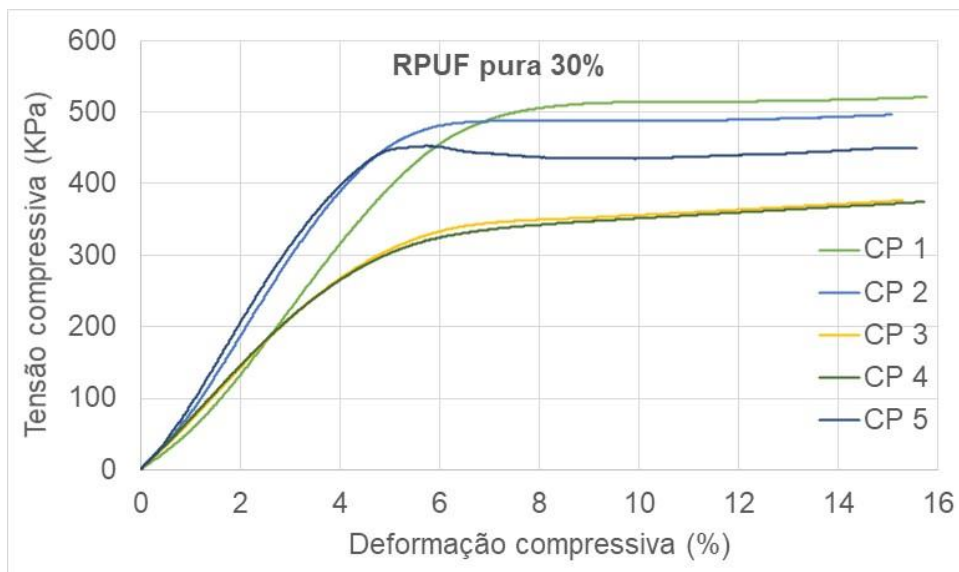
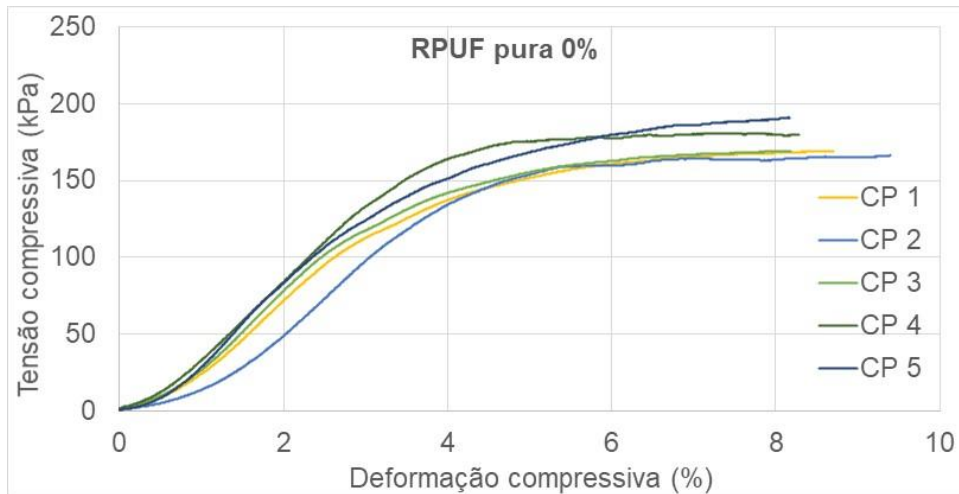
*Nanotechnol.*, vol. 11, no. 8, pp. 6904–6911, 2011.

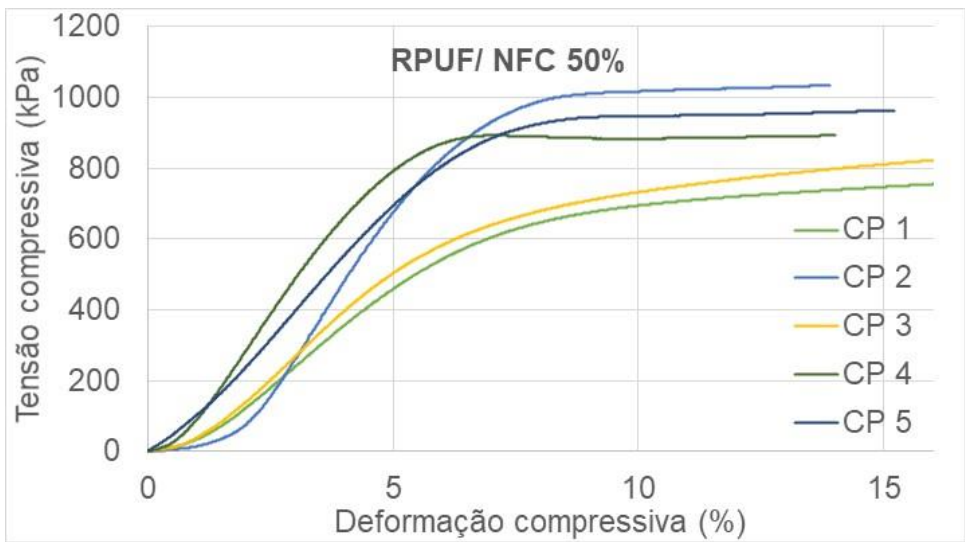
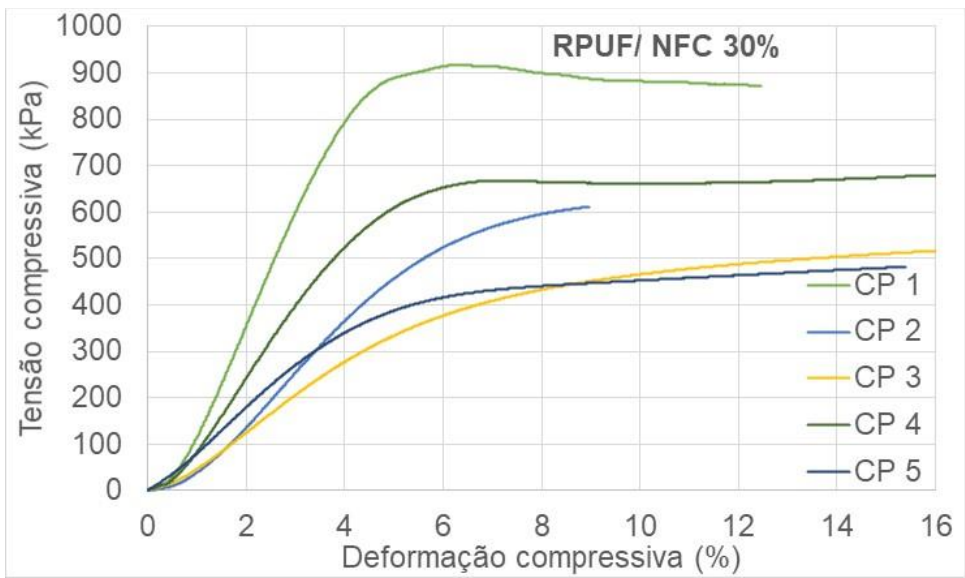
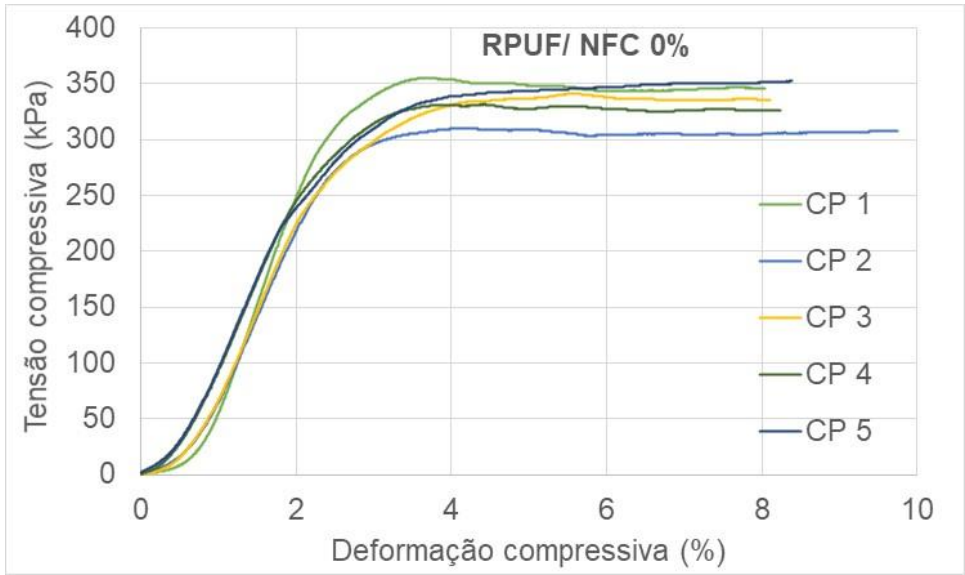
- [62] M. Stanzione *et al.*, “Tuning of polyurethane foam mechanical and thermal properties using ball- milled cellulose,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 231, p. 115772, 2020.

## 8. APÊNDICE I

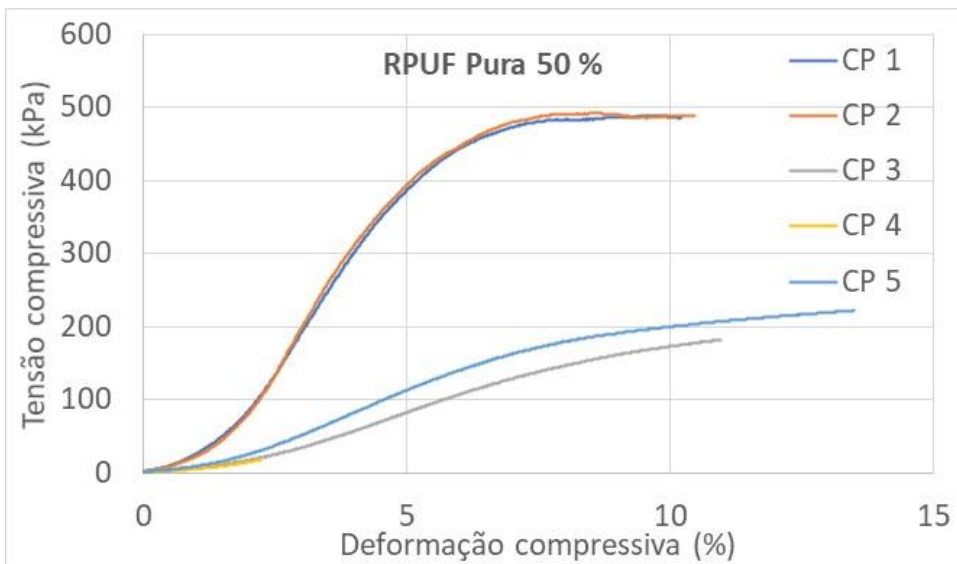
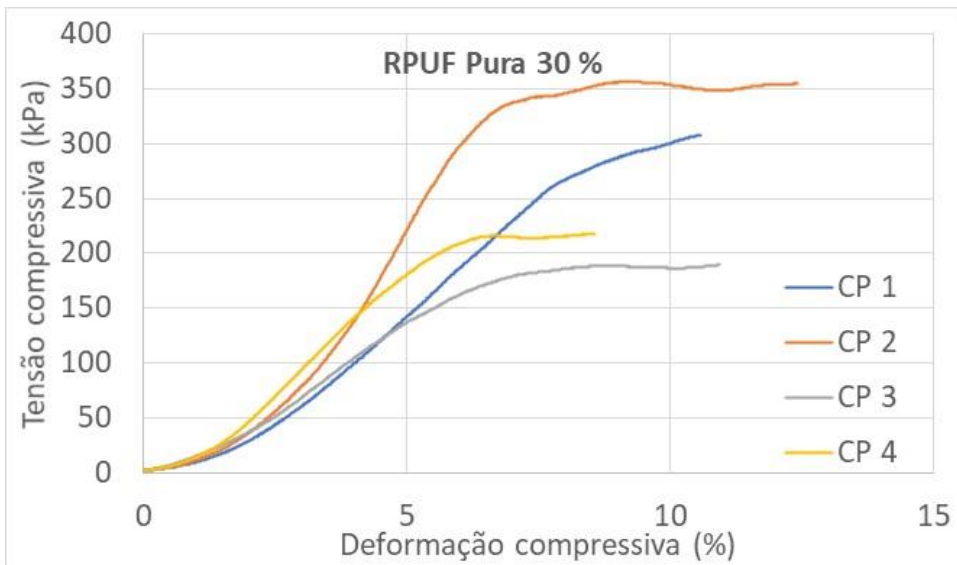
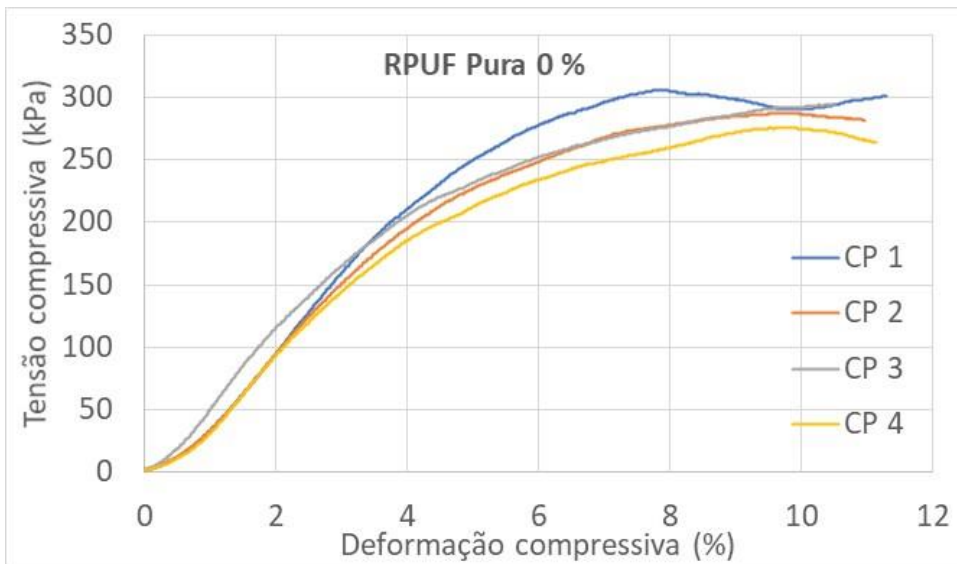
### 8.1 Curvas compressivas completas

- Amostras com NFC

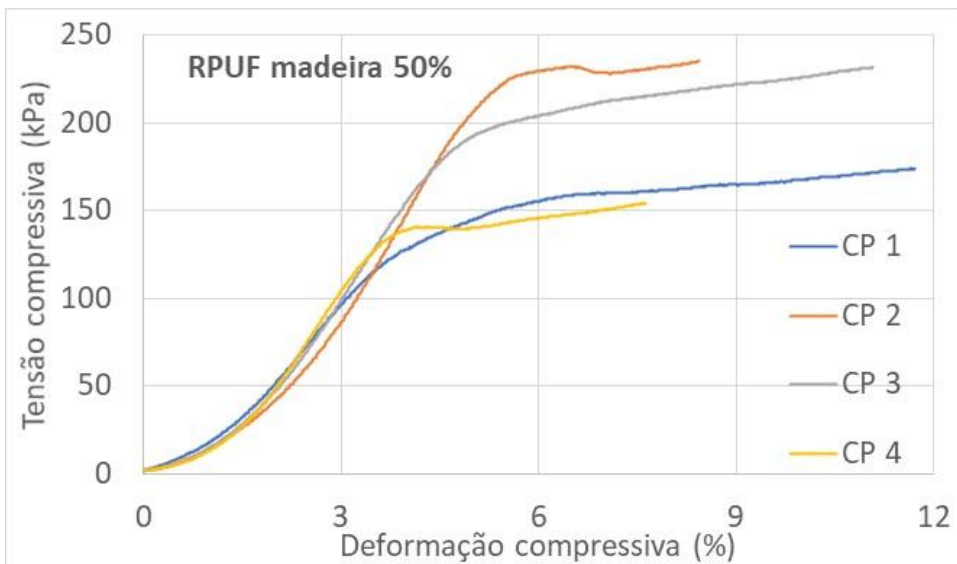
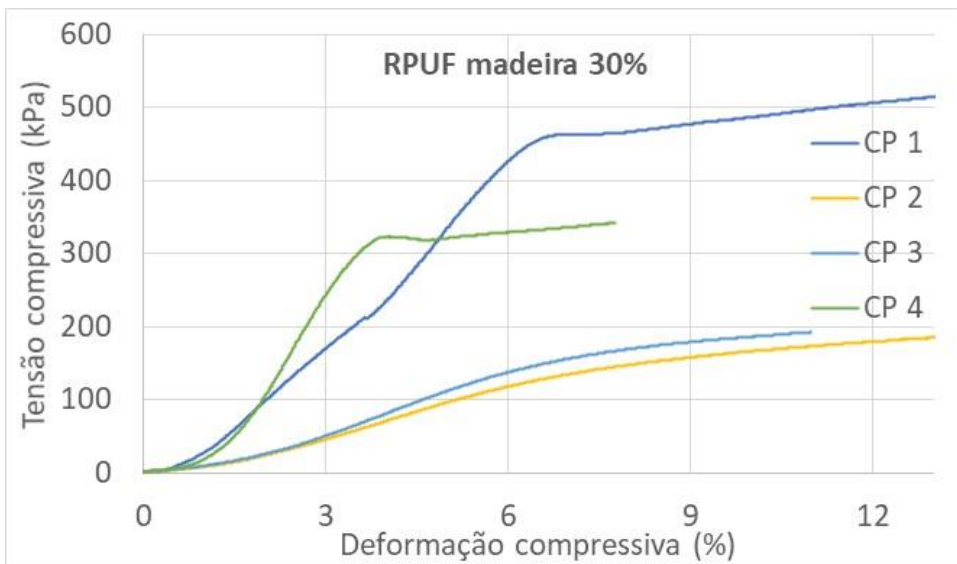
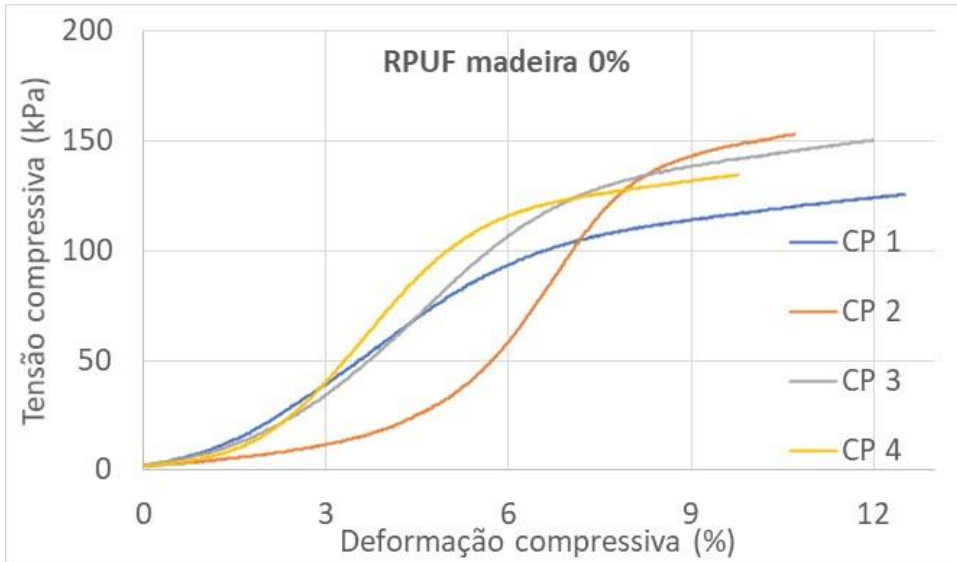




- Amostras com farinha de madeira

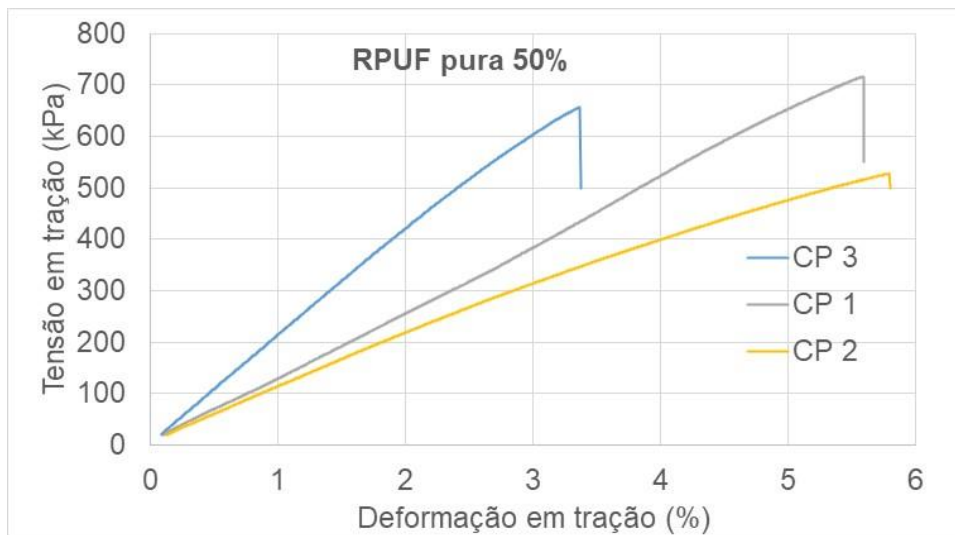
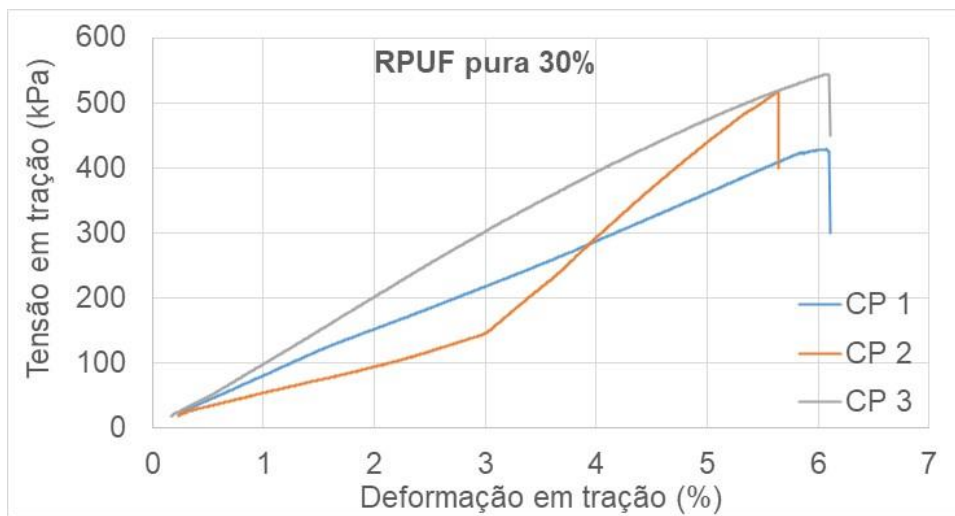
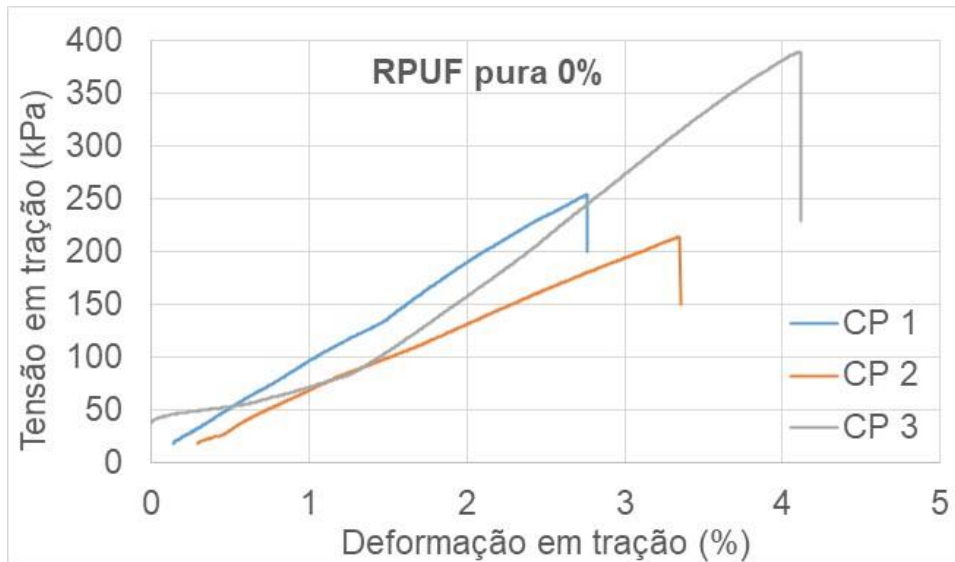


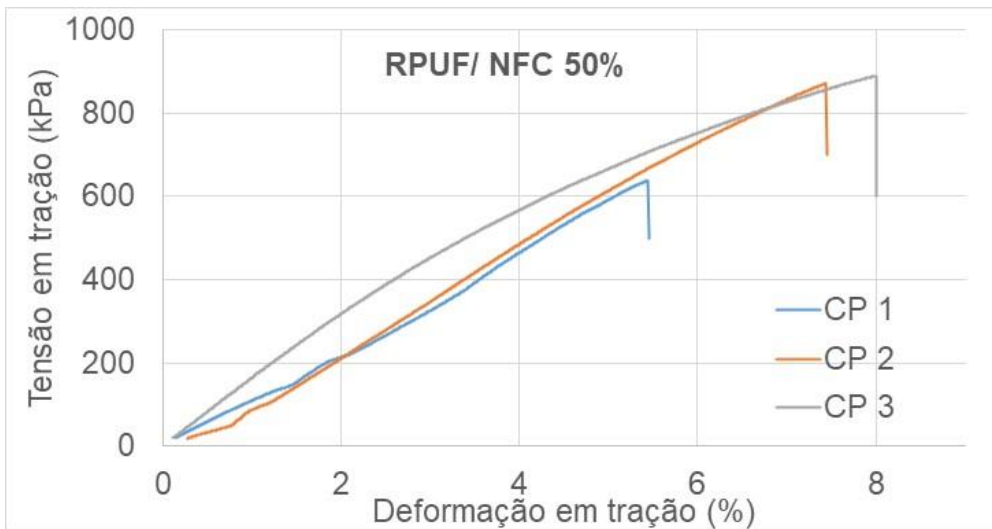
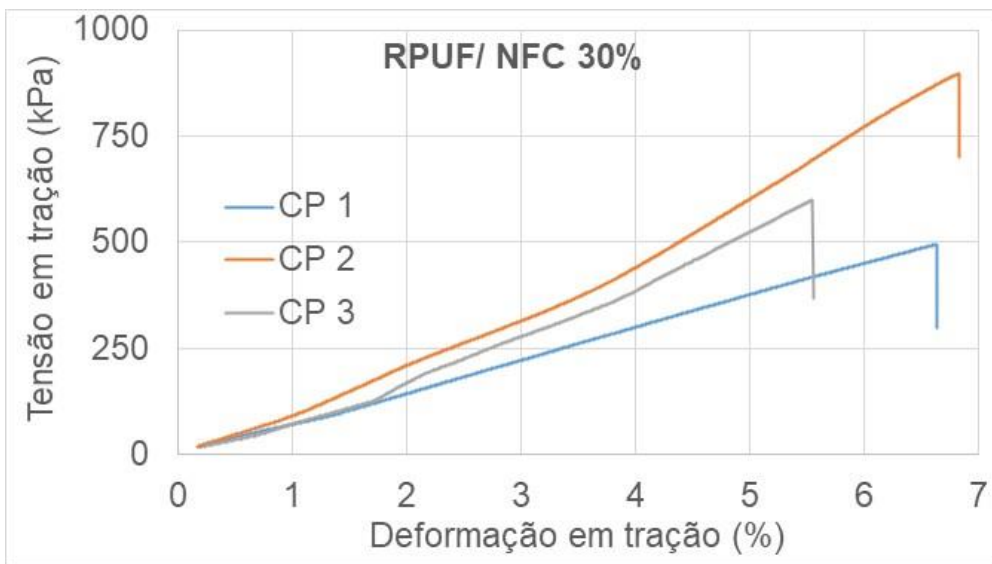
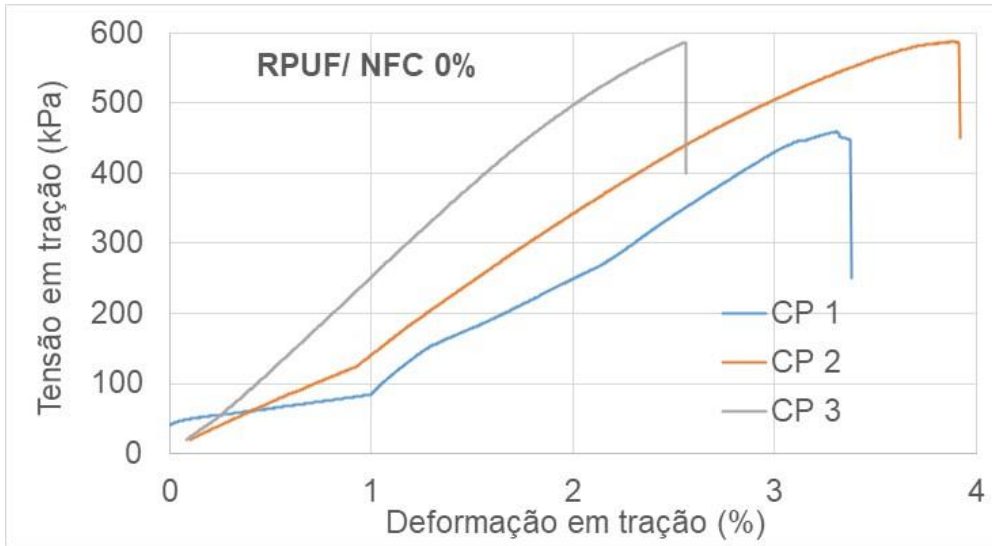




## 8.2 Curvas em tração completas

- Amostras com NFC





- Amostras com farinha de madeira

