



## MORFOLOGIA DE BIOESPUMAS DE POLIURETANO REFORÇADAS COM RESÍDUOS DE PINUS

Rafael A. Delucis<sup>1\*</sup>, Fábio H. Menezes<sup>2</sup>, Cesar L. Petzhold<sup>3</sup> e Sandro C. Amico<sup>1</sup>

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, [r.delucis@hotmail.com](mailto:r.delucis@hotmail.com)

2 – Colégio de Aplicação (CAp), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

3 - Departamento de Química Orgânica (DQO), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

**Resumo:** A morfologia é uma das principais características de espumas de poliuretano e pode ser alterada pela inserção de cargas na sua formulação. No presente estudo, espumas baseadas em uma mistura de óleo de mamona e glicerina bruta foram reforçadas com quatro partículas provenientes de florestas de pinus (madeira, casca, pinha e agulha). A distribuição dos diâmetros de partícula foi analisada por difração a laser e a morfologia das espumas (pura e reforçadas) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. A incorporação das cargas promoveu células menores e mais homogêneas. As espumas incorporadas com madeira apresentaram maior afinidade carga-polímero, sendo mais similar ao polímero puro. Houve uma tendência à formação de aglomerações de carga fora da parede celular polimérica a partir de 5% de reforço, especialmente para espumas reforçadas com casca e pinha.

**Palavras-chave:** casca, pinha, agulha, glicerina bruta, MEV.

### *Morphology of polyurethane biofoams reinforced with pine wastes*

**Abstract:** Morphology is one of the main characteristics of polyurethane foams, and it can be altered if a filler is added in the formulation. In this study, polyurethane foams based on a castor oil/crude glycerin mixture were filled with four particles from pine forests (wood, bark, cone and needle). Particle diameter distribution was evaluated via laser diffraction and morphology of the foams (neat and reinforced) was analysed by scanning electron microscopy. Incorporation of the filler lead to smaller and more homogeneous cells than those in the neat foam. The wood filled foams presented greater filler-polymer affinity, being more similar to the neat polymer than other filled foams. There was a trend to produce agglomeration of fillers at the polymeric cell walls when the reinforcement content was greater than 5%, mainly for bark and cone filled foams.

**Keywords:** bark, pine cone, needle, crude glycerin, SEM.

### **Introdução**

Espumas de poliuretano (PU) são materiais de engenharia versáteis, dominantes em diversos setores, como a produção de colchões, em peças estruturais, entre outros. Além da possibilidade de produção de peças em formatos complexos, tais espumas também apresentam propriedades térmicas e mecânicas, as quais dependem fortemente de suas características morfológicas. Assim, diversos estudos têm focado na caracterização morfológica dessas espumas, uma vez que um teor mínimo de 90% de células fechadas é requerido para a maioria das aplicações tecnológicas de espumas.

As técnicas de microscopia ótica (OM) e eletrônica (SEM) são as mais utilizadas tanto para análise do tamanho de celular, como para a distribuição e orientação dos elementos celulares, embora outras técnicas como a microscopia de força atômica (AFM) e o espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) venham sendo utilizadas de modo incipiente [1]. Nada obstante, o AFM apresenta diversas dificuldades de cunho operacional, e a técnica de SAXS apresenta limitações relacionadas à análise de células maiores e a necessidade de um complexo tratamento matemático dos dados.

A reação de formação da estrutura celular de uma espuma PU pode ser dividida em três estágios. No primeiro, bolhas esféricas de gás formam-se no polímero líquido. Após, ao tocarem-se, as bolhas deformam umas às outras e agrupam-se para gradualmente formar um conjunto mais denso. Na região

de contato entre as bolhas, finas paredes são formadas (arestas), as quais encapsulam cada bolha, originando uma estrutura porosa. No terceiro estágio, as arestas e faces colapsam-se, formando células abertas com tamanho regido pelo grau de reticulação do processo de polimerização [2].

Para controlar o número de células fechadas, o teor percentual de isocianato costuma ser alterada no balanço mássico dos reagentes, a fim de induzir diferentes graus de polimerização por meio de mudanças na razão entre os grupos NCO e OH [3]. A inserção de cargas em forma de partículas ou fibras também é utilizada para esta finalidade, o que condiciona a formação de células abertas por meio da formação de sítios de nucleação, dependendo do posicionamento da carga na estrutura celular do polímero e da sua reatividade no sistema poli-ol-isocianato [4]. Dentre essas cargas, as partículas de base florestal (em especial a farinha de madeira) são preferidas em razão de sua elevada disponibilidade, envolvendo questões econômicas e ambientais.

No presente estudo, quatro diferentes partículas provenientes de resíduos florestais de pinus foram incorporadas em espumas semi-rígidas de poliuretano baseadas em uma mistura 3:1 de óleo de mamona:glicerina bruta e o efeito desta adição na morfologia das espumas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura.

## Experimental

### *Materiais de base florestal e polimérica*

Quatro tipos de resíduos florestais foram coletados em uma floresta jovem ( $\pm 10$  anos) de *Pinus elliottii* Var. localizada no município de Piratini, sul do Rio Grande do Sul. Selecionou-se madeira (oriunda da serragem e aparas), casca (oriunda do descascamento das toras), pinhas e agulhas (ambas coletadas em árvores recentemente abatidas). O material amostrado foi seco a 50 °C até massa constante em uma estufa elétrica, e moído em um moinho Wiley, recolhendo-se o material passante em peneira de 100 mesh ( $<150 \mu\text{m}$ ).

As cargas foram analisadas em termos da distribuição dos tamanhos de partícula pela técnica de difração a laser por meio de um equipamento CILAS 1180 numa faixa entre 0,04 e 2500 X<sub>m</sub> em um comprimento de onda de 830 nm. Para tal, amostras de 0,1-5 g foram suspensas em uma solução de álcool isopropílico, que foi homogeneizada a 200 rpm. Uma mistura 3:1 de óleo de mamona:glicerina bruta foi usada como biopoliol [4], e adicionada à formulação considerando uma razão NCO/OH de 0,6. A Tabela 1 detalha a função e procedência dos materiais utilizados.

**Tabela 1** – Materiais utilizados com suas respectivas referências

Reagente	Função	Procedência
Óleo de mamona	Poliol vegetal	Ecopol Reciclagem de Polímeros Ltda.
Óleo de glicerina	Poliol vegetal	OleoPlan S.A.
Etileno glicol	Extensor de cadeia	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.
Tegostab <sup>®</sup> B8404	Surfactante	Evonik Degussa Brasil Ltda.
Tegoamin <sup>®</sup> DMEA	Catalisador	Evonik Degussa Brasil Ltda.
Isotane DM	Diisocianato	Polisystem Indústria e Comércio de Poliuretano Ltda.

### *Preparação e caracterização das espumas*

As espumas semi-rígidas foram preparadas com base no método de expansão livre. Assim, óleo de mamona, glicerina bruta, extensor de cadeia, surfactante, catalisador e a carga selecionada foram mecanicamente homogeneizados a 1000 rpm por 60 s e degasados por 2 min. Após, o MDI foi adicionado com posterior mistura manual por outros 30 s. Após, a mistura resultante foi vertida em um molde aberto de madeira revestido com papel pardo. O polímero expandido foi pós-curado a 60 °C por 2 h em estufa elétrica. Por fim, as espumas foram armazenadas em condições ambiente (temperatura de 20 °C e UR de 65%) por 2 semanas, sendo posteriormente conduzidas aos ensaios de caracterização. Teores de carga de 1, 5 e 10% (em relação à massa total de reagentes) foram utilizados na formulação das espumas.

Quanto à morfologia, as espumas foram analisadas por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura JSM 6060 da marca Jeol. Assim, foram definidos os valores médios para o diâmetro de célula, além do índice de anisotropia – AI (Eq. 1) e da densidade linear de célula – DLC (Eq. 2).

$$\text{Índice anisotrópico} = \frac{L_{\text{CEL}} \cdot W_{\text{CEL}}}{L_{\text{CFEI}}} \quad (1)$$

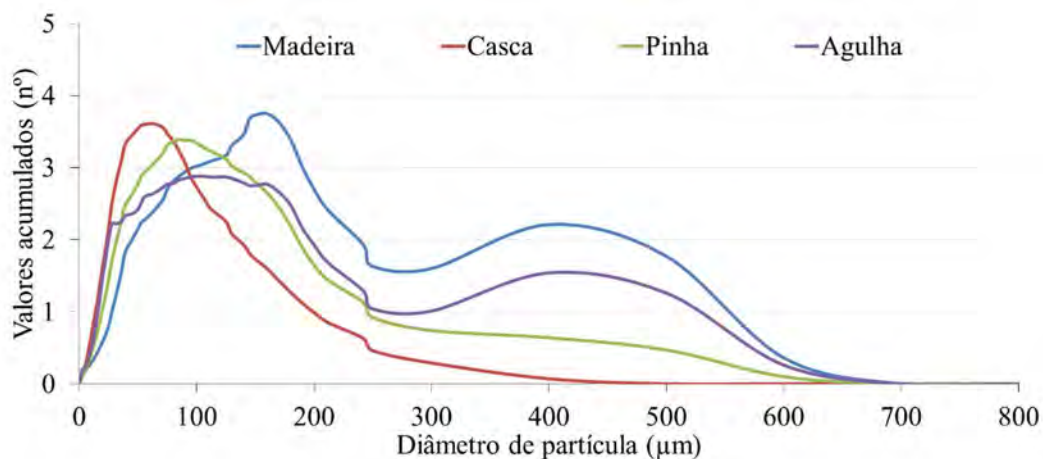
$$\text{DLC} = \left( \frac{n \cdot M^2}{A} \right)^{3/2} \quad (2)$$

Em que: n é o número de células na imagem SEM, M é o fator de magnificação e A é a área da micrografia.

## Resultados e Discussão

### Características das cargas

A madeira apresentou o maior diâmetro de partícula com valor médio de 141,7 µm, contra 63,3, 93,6 e 107 µm para casca, pinha e agulha, respectivamente, o que provavelmente está relacionado à características como seu amortecimento, elasticidade e presença de impurezas [5], ou ainda pelo seu maior teor de carboidratos, conforme descrito na literatura [4], uma vez que um maior número de ligações secundárias fortes (ligações de hidrogênio) na estrutura da celulose e hemiceluloses aumentam a resistência à moagem. Adicionalmente, madeira e agulha apresentaram uma distribuição bimodal de tamanho de partículas, enquanto pinha e casca apresentaram uma distribuição unimodal (Fig. 1).



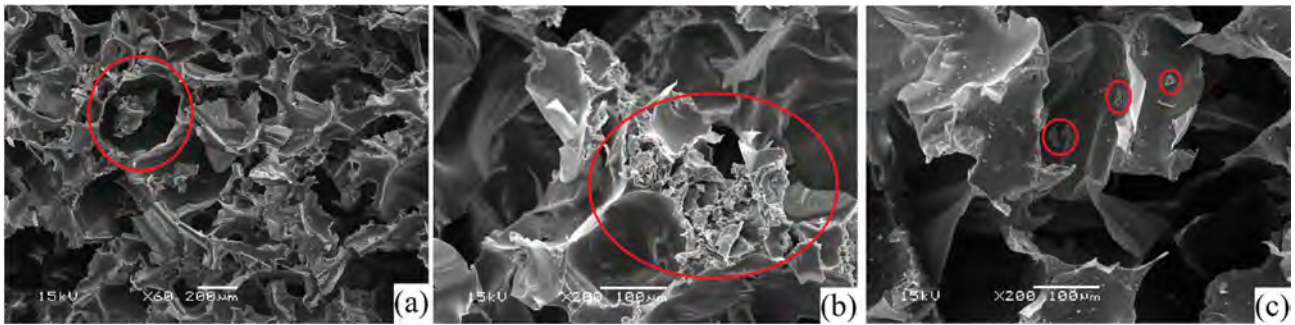
**Figura 1** – Distribuição dos diâmetros de partícula das cargas florestais

### Propriedades das espumas

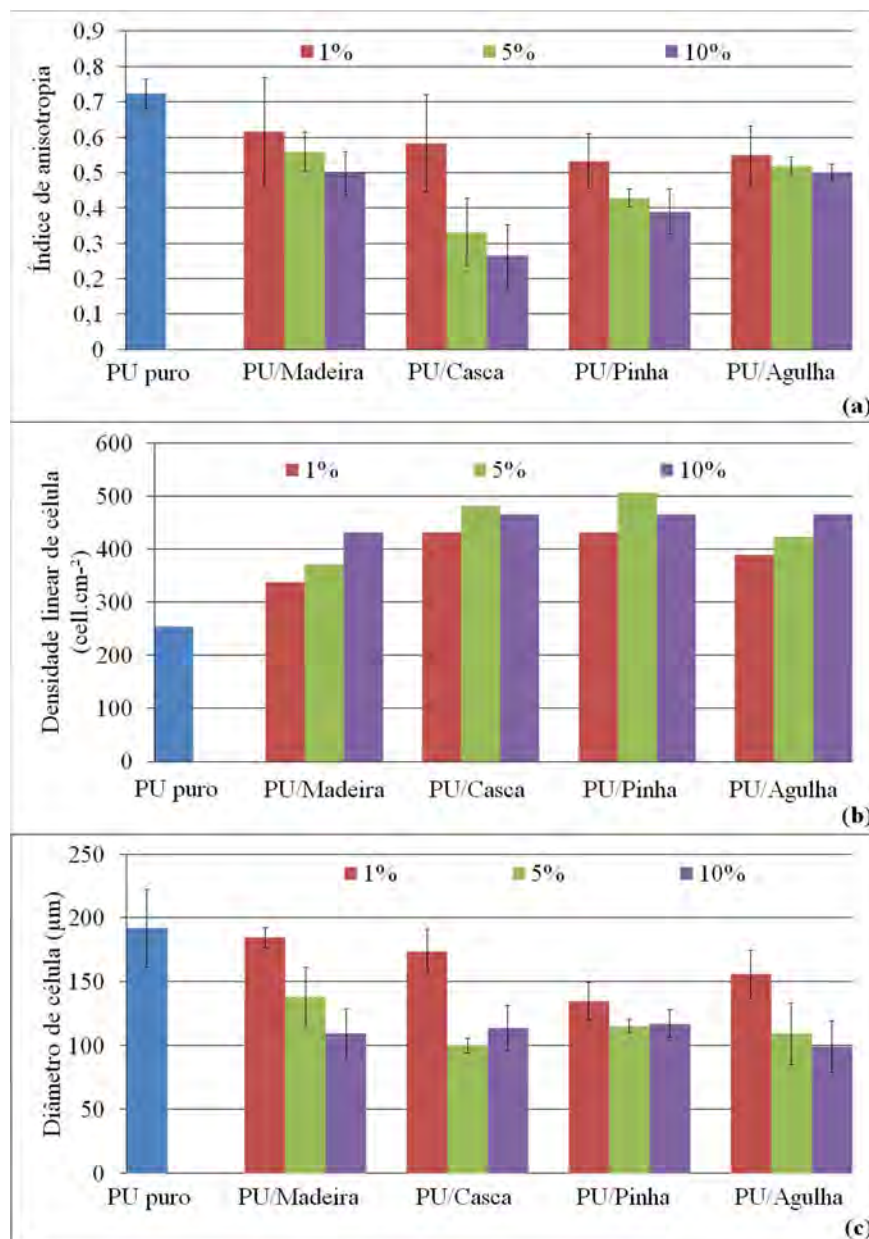
Conforme indicado na Fig. 2a, a espuma PU pura apresentou células maiores e mais irregulares que as espumas reforçadas. Como se notou a presença de cargas no interior da parede celular polimérica, pode ser inferida uma boa interação polímero-carga natural, especialmente na espuma reforçada com madeira (Fig. 2b), provavelmente devido a disponibilidade de grupos OH provenientes de seus açúcares. Por outro lado, as espumas reforçadas com casca e pinha em teores de reforço maiores que 5% apresentaram aglomerações de cargas conforme indicado na Fig. 2c, e por esse motivo, apresentaram mais cargas externas à parede celular com 10% de reforço. Isso é prejudicial ao desempenho das espumas, principalmente do ponto de vista mecânico, uma vez que cargas presentes fora da estrutura celular não impedem a propagação de trincas durante a deformação das espumas.

Todas as espumas reforçadas apresentaram um decréscimo típico no índice de anisotropia - IA (Fig. 3a), i.e. as células tornaram-se mais homogêneas, o que atribui-se ao impedimento estérico causado pelas cargas durante a polimerização, as quais aumentam a viscosidade e dificultam a expansão da espuma, conforme reportado na literatura [3, 6]. Entretanto, verificou-se que esse mecanismo não está relacionado ao diâmetro de partícula, uma vez que a madeira (que tem maior diâmetro de partícula),

produziu um menor efeito na estrutura celular da espuma. A casca causou um decréscimo significativo no IA, alcançando 54,1% e 63,4%, para teor de 5% e 10%, respectivamente.



**Figura 2** – MEV da estrutura celular do polímero puro (a), da espuma reforçada com 1% de madeira (b) e da espuma reforçada com 10% de casca (c)



**Figura 3** – Índice de anisotropia (a), densidade linear de célula (b) e diâmetro de célula (c) das espumas de PU pura e reforçadas

Todas as espumas reforçadas apresentaram maior densidade linear de célula e menor diâmetro de célula (Figs. 3b e 3c) que o PU puro. Essa tendência se tornou mais significativa quando o teor de reforço alcançou 5%, estabilizando após isso. Isto provavelmente é causado pela incorporação das cargas à estrutura celular do polímero, a qual também forma sítios de nucleação, enfraquecendo a estrutura celular e levando a rupturas múltiplas. Em teor de reforço entre 1 e 5%, houve um maior (em alguns casos similar) decréscimo no diâmetro de célula para espumas reforçadas com casca, pinha e agulha (47,9, 40,1 e 43,1%, respectivamente) em comparação à madeira (27,8%).

### **Conclusões**

Em linhas gerais, a incorporação das cargas de base florestal ocasionou a diminuição do diâmetro médio das células das espumas PU, tornando-as também mais homogeneamente distribuídas. Dentre as quatro cargas, a madeira causou o menor efeito na estrutura celular do polímero, o que não foi relacionado ao tamanho de partícula, mas possivelmente às características químicas das cargas, conforme discutido na literatura em termos do maior conteúdo de polissacarídeos na estrutura química da madeira. Essa maior afinidade da madeira com o PU foi inferida com base nas micrografias, onde se verificou a presença da madeira no interior da parede celular. Houve tendência à formação de aglomerações de carga nos espaços intercelulares do polímero a partir de 5% de reforço, especialmente nas espumas reforçadas com casca e pinha.

### **Agradecimentos**

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado, e às empresas Evonik Degussa Brasil Ltda. (Americana, SP), OleoPlan S.A. (Veranópolis, RS) e Polisystem Indústria e Comércio de Poliuretano (Porto Alegre, RS), pela doação de reagentes.

### **Referências Bibliográficas**

1. Q. Lan; G. Haugstad *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 121, 2644.
2. C. Zhang; M. R. Kessler *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015, 3, 743.
3. R. Gu; M. M. Sain *J. Polym. Environ.* 2013, 21, 30.
4. R. A. Delucis; C. L. Petzhold; S. C. Amico in 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Natal, 2016, Vol. 1, 4508.
5. J. Kováč; M. Mikleš *J. For. Sci.* 2010, 56, 271.
6. M. Zieleniewska; M. K. Leszczyński; L. Szczepkowski; A. Bryskiewicz; M. Krzyżowska; K. Biń; J. Ryszkowska *Polym. Degrad. Stab.* 2016, 132, 78.