

COMPATIBILIZAÇÃO DA NANOCELULOSE POR PLASMA PARA MANUFATURA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO

Ohayna Lisboa Santos ¹, Tarcísio Rodycz de Christo ¹, Christopher Porath Gretter ¹, Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori ¹ e Andrey Pereira Acosta¹.

¹ Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba/PR – andrey.acosta@ufpr.br

Resumo: O objetivo desse trabalho é investigar a influência da nanocelulose cristalina (CNC), tratada ou não por plasma, nas propriedades de espumas rígidas de poliuretano (RPUF). O tratamento da CNC foi realizado com uma fonte de plasma de alta tensão personalizada, visando melhorar sua interação com os componentes do RPUF. As espumas foram fabricadas misturando polióis com isocianato e catalisador, adicionando CNC à mistura. As análises incluíram FTIR, ensaios de compressão, densidade e morfologia celular. O FTIR mostrou que a CNC tratada por plasma reduziu o NCO não reagido, favorecendo a reação NCO-OH. O tratamento por plasma também promoveu maior homogeneidade da densidade e aumentou a resistência à compressão em 25% e o módulo de elasticidade em 30%, além de produzir células menores e mais uniformes.

Palavras-chave: Nanocelulose cristalina, biomacromolécula, nanoreforços, nanocompósitos poliméricos.

PLASMA COMPATIBILIZATION OF NANOCELLULOSE FOR THE MANUFACTURE OF POLYURETHANE NANOCOMPOSITES

Abstract: The aim of this work is to investigate the influence of crystalline nanocellulose (CNC), treated or not by plasma, on the properties of rigid polyurethane foams (RPUF). The CNC was treated with a customised high-voltage plasma source in order to improve its interaction with the RPUF components. The foams were manufactured by mixing polyols with isocyanate and catalyst, adding CNC to the mixture. Analyses included FTIR, compression tests, density and cell morphology. FTIR showed that plasma-treated CNC

reduced unreacted NCO, favouring the NCO-OH reaction. Plasma treatment also promoted greater density homogeneity and increased compressive strength by 25 per cent and modulus of elasticity by 30 per cent, as well as producing smaller, more uniform cells.

Keywords: Crystalline nanocellulose, biomacromolecule, nanoreinforcements, polymeric nanocomposites.

1. INTRODUÇÃO

As espumas rígidas de poliuretano (RPUF) com enchimento de base biológica são uma nova classe de materiais compósitos poliméricos com propriedades interessantes. Estudos recentes mostraram que a adição de fibras vegetais ou outros enchimentos melhora a estabilidade térmica, resistência ao fogo e desempenho contra fotodegradação. A adição de nanopartículas de óxido de ferro, nanotubos de carbono e celulose microfibrilada demonstrou aumentos significativos nas propriedades mecânicas e térmicas das espumas de PU. No entanto, a produção de espumas com mais de 1% de nanocelulose pode prejudicar o crescimento celular, apesar de aumentar as propriedades mecânicas.

Kausar (2017), por exemplo, aditivou espumas de poliuretano com nanopartículas de óxido de ferro, aumentando em 3% as propriedades térmicas e magnéticas. Dolomonova et al. (2011) observaram que a adição de 0,5% de nanotubos de carbono com múltiplas paredes (MWCNTs) aumentou a resistência e o módulo de compressão em ~100% e diminuiu o tamanho da célula em ~46%. Kerche et al. (2021) manufaturaram espumas de poliuretano com 0,4% de celulose microfibrilada, aumentando o módulo e a resistência à compressão em ~40%. Septevani et al. (2023) utilizaram 0,4% de nanocelulose cristalina, obtendo incrementos de ~30% no módulo e na resistência à compressão. Leng et al. (2017) relataram que a produção de espumas com mais de 1% de CNC prejudica o crescimento celular, apesar de aumentar as propriedades mecânicas em ~300%.

O tratamento por plasma é uma técnica avançada que modifica a superfície do material, gerando novos grupos funcionais e melhorando a compatibilidade com polímeros. Este tratamento pode remover contaminantes, introduzir grupos hidroxila e alterar a rugosidade da fibra, facilitando a interação

com os componentes do PU. A literatura carece de estudos sobre o tratamento via plasma da nanocelulose cristalina para compatibilização com espumas de PU, mas isso poderia permitir o uso de maiores percentuais de nanocelulose, melhorando as propriedades mecânicas. Este trabalho visa utilizar o tratamento a plasma para melhorar a compatibilização entre nanocelulose cristalina (0,2% e 1%) e espumas de poliuretano.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para a manufatura das espumas, foi utilizado óleo de mamona, glicerina, polietileno glicol (PEG-400), óleo de silicone e dimetilbenzilamina os quais foram adquiridos de G. gotuzzo & cia. Ltd. (Pelotas/Brasil). O polioli previamente feito é uma mistura de razão em massa 3:1 de óleo de mamona e glicerina. O DM isotano, é um diisocianato de metileno polimérico (P-MDI), o qual foi adquirido na empresa Polisystem Indústria e Comércio de Poliuretano (Porto Alegre/Brasil). A nanocelulose cristalina foi obtida frente com a empresa Celluforce.

Para o tratamento da CNC via plasma, foi utilizada uma fonte de alta tensão personalizada, otimizada para gerar plasma não térmico em uma descarga de barreira dielétrica volumétrica (VDBD). A fonte opera a 7-8 kV e 120 kHz, consumindo 18 W. Um balão de vidro de 100 mL, com entrada e saída de gás, foi preenchido com argônio (2 L/min) e utilizado para tratar 0,5 a 2 g de CNC. O frasco repousa sobre o eletrodo vivo plano, gerando plasma DBD. Cada tratamento durou 30 segundos, com leve agitação, totalizando três bateladas por amostra.

2.1. PRODUÇÃO DA ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO

A manufatura das espumas foi dividida em duas partes: a parte “A” (polióis) e a parte “B” (isocianato e catalisador). Na parte A, foram utilizados 66,30g de óleo de mamona, 22,81g de glicerina, 2,45g de óleo de silicone como surfactante, 9,82g de polietileno glicol (PEG) como extensor de cadeia e 3,92g de água destilada como agente expensor. Os componentes do polioli foram misturados em um agitador ultraturrax da marca IKA, ~7000 RPM durante ~1 minuto e 30 segundos. A CNC, tratada ou não por plasma, foi adicionada à parte A e homogeneizada no mesmo agitador. Na parte B, o MDI e a hidroximetilamina foram misturados em um agitador mecânico. A parte A foi então adicionada à

parte B e homogeneizada por cerca de 90 segundos até aquecer e grudar nas pás do agitador. Após a homogeneização, o fluido foi despejado em um molde de madeira de $12 \times 12 \times 12 \text{ cm}^3$ para a expansão da espuma. Quando a espuma parou de expandir, foi retirada do molde e colocada em uma estufa para cura por 2 horas a 80°C .

2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS

Para mensurar o volume de cada espuma, foi utilizado um paquímetro Mitutoyo com precisão de 0,02mm e uma balança digital com precisão de 0,001g para aferir o peso. A densidade foi calculada pela razão entre massa (g) e volume (cm^3). As espumas foram avaliadas sob carga de compressão paralela na direção de ascensão, utilizando 5 amostras prismáticas ($5,0 \times 5,0 \times 2,5 \text{ cm}^3$) para cada grupo. Os testes foram realizados em uma máquina de teste universal 23-5D (Emic). A velocidade de teste foi de 2,5mm/min e a resistência à compressão máxima foi determinada quando o deslocamento atingiu 3,3 mm, conforme ASTM D1622.

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar os grupos funcionais formados durante a fabricação da RPUF e a interação entre esses grupos formadores com a CNC tratada e a não tratada por plasma. Utilizou-se o espectrômetro de infravermelho da marca Bruker, modelo Alpha II, em conjunto com o software Opus. As leituras foram realizadas com 24 varreduras. Além disso, o teste a análise foi conduzido conduzida utilizando pastilhas de KBr e, permitindo o registro dos espectros foram coletados na faixa de $500 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Quanto a morfologia das espumas, as estruturas celulares foram analisadas usando uma câmera digital com zoom óptico da PRO Dino-Lite equipment (Taiwan) no eixo tangencial a direção da ascensão da espuma. Foram medidas ~20 células por grupo com o software ImageJ. A partir disto, foram capturados dados referentes ao comprimento e a largura das células, para verificar a influência do plasma no crescimento celular.

Com exceção da análise via FTIR, todos os dados foram submetidos a testes ANOVA. Desta forma, sempre que a hipótese nula era rejeitada, foram utilizados os testes de Tukey para comparar as famílias. Estas análises estatísticas foram implementadas em um nível de significância de 5%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os espectros de FTIR para as espumas puras e reforçadas. Após a inserção de 0,2% de CNC não tratada por plasma, formou-se um pico correspondente ao NCO não reagido em 2273 cm^{-1} . Após o tratamento via plasma, este vale foi significativamente reduzido. Segundo Painatescu (2018), as hidroxilas na CNC interagem com os grupos NCO do isocianato, prejudicando a reação entre isocianato e polioliol e comprometendo o crescimento celular. O tratamento via plasma criou grupos reativos (OH), melhorando a reação entre NCO e OH. Isso favoreceu tanto a reação entre polioliol e isocianato quanto a interação da CNC com o isocianato, conforme sugerido por Ju et al. (2023).

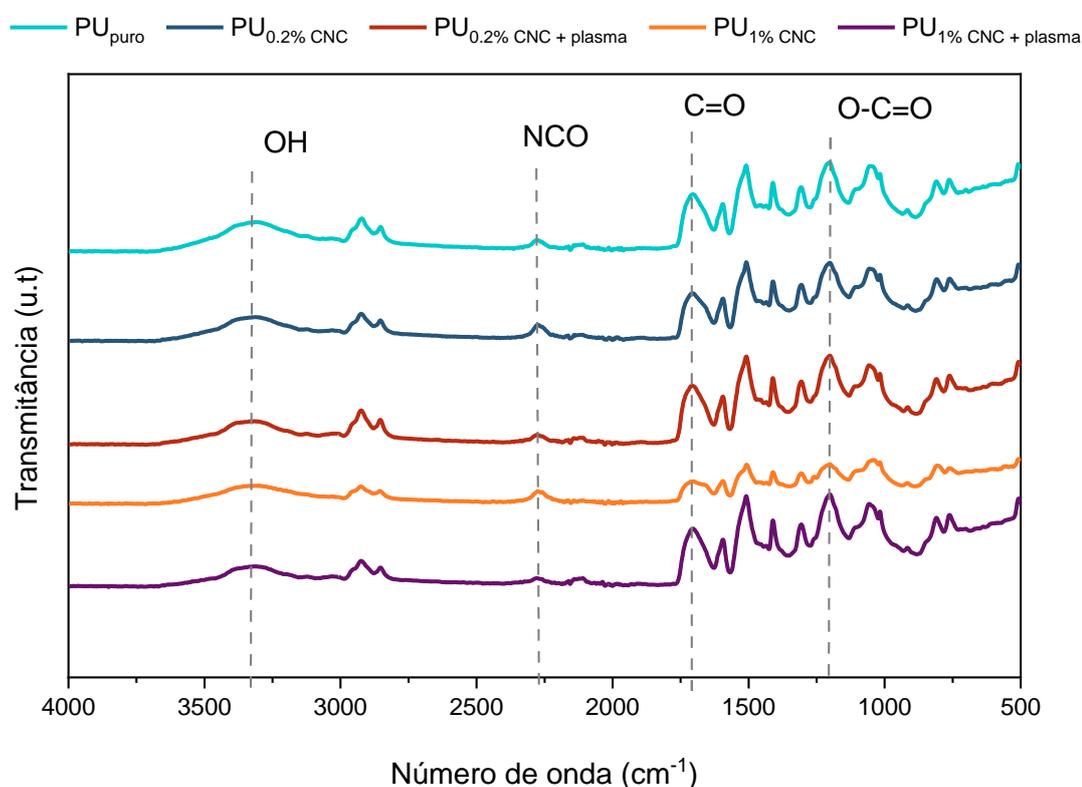


FIGURA 1. Espectros de infravermelho para as espumas estudadas.

Fonte: O autor (2024)

Exceto pela espuma com 1% de nanocelulose, que mostrou um aumento expressivo na densidade, as demais espumas mantiveram densidades semelhantes. De acordo com Beverte et al. (2011) e Chinthankumar et al. (2016) mencionam que a densidade ideal para espumas de poliuretano, a fim de obter

um bom desempenho mecânico aliado a um excelente isolamento térmico e acústico, é entre 0,20 e 0,80 g/cm³. Embora haja uma grande variação nos dados referentes às espumas com 1% de nanocelulose sem tratamento, essas ainda se enquadram dentro do intervalo desejado. Essa variação significativa pode ser explicada pela reação insatisfatória entre o isocianato e o polioliol após a adição de 1% de nanocelulose. No entanto, após o tratamento a plasma, a variação diminuiu, indicando uma melhoria na reação química entre as partes componentes

Tabela 1. Propriedades Mecânicas e Densidade Aparente das Espumas de Poliuretano com Diferentes Percentuais de CNC

Grupos	Densidade aparente (g/cm ³)	Resistência à compressão (KPa)	Resistência à compressão específica (KPa/g/cm ³)	Módulo de elasticidade (KPa)	Módulo de elasticidade específica (KPa/g/cm ³)
PU_{puro}	0,0254 (a)	27,854 (ab)	1102,672 (bc)	419,642 (a)	166626,976 (bc)
PU_{0,2CNC}	0,0240 (a)	36,148 (a)	1498,21 (a)	573,087 (ab)	23743,7 (ab)
PU_{0,2} CNC+plasma	0,0268 (a)	37,182 (a)	1390,414 (ab)	592,203 (ab)	22163,384 (ab)
PU_{1% CNC}	0,0363 (b)	30,8616 (b)	848,124 (c)	525,312 (ab)	14592,279 (c)
PU_{1%} CNC+plasma	0,0270 (a)	41,798 (b)	1426,82 (c)	715,900 (b)	24262,3 (a)

Fonte: o autor (2024)

A Tabela 1 mostra que a adição de CNC à espuma de PU aumenta a resistência à compressão em ~25%, melhorando a zona plástica. Stevani et al. (2017) observaram que a nanocelulose nas RPUF, quando comprimidas, aumenta a resistência à compressão. Benavides et al. (2020) relataram que 0,1% de nanocelulose melhora o módulo de elasticidade, mas percentuais superiores não tiveram o mesmo efeito, possivelmente devido ao uso de nanocelulose cristalina. Com 1% de nanocelulose tratada por plasma, houve um aumento significativo. A resistência à compressão específica aumentou com 0,2% de CNC tratada por plasma devido à menor densidade. Em contraste, 1% de CNC não tratada resultou em alta densidade e baixa resistência específica, enquanto a

tratada por plasma teve um aumento de ~25% em relação à espuma pura. Kerche et al. (2018) sugerem que 1% de CNC não tratada compromete a parede celular e aumenta o diâmetro celular, reduzindo as propriedades mecânicas.

As imagens do eixo tangencial ao crescimento das espumas de PU pura mostram homogeneidade das células. Com 0,2% de CNC, as células ficaram mais esticadas e menores. Após o tratamento via plasma, o perfil celular foi reajustado (FIGURA 2C). A adição de 1% de CNC sem tratamento causou colapso celular, justificando a perda nas propriedades mecânicas e a variação na densidade aparente. O tratamento via plasma restaurou a homogeneidade celular (FIGURA 2E). Kerche et al. (2018) sugerem que a alteração no crescimento celular com nanocelulose está relacionada aos grupos -OH na superfície dos reforços, que reagem com os grupos NCO do MDI, produzindo células de várias formas dependendo do percentual de nanocelulose.

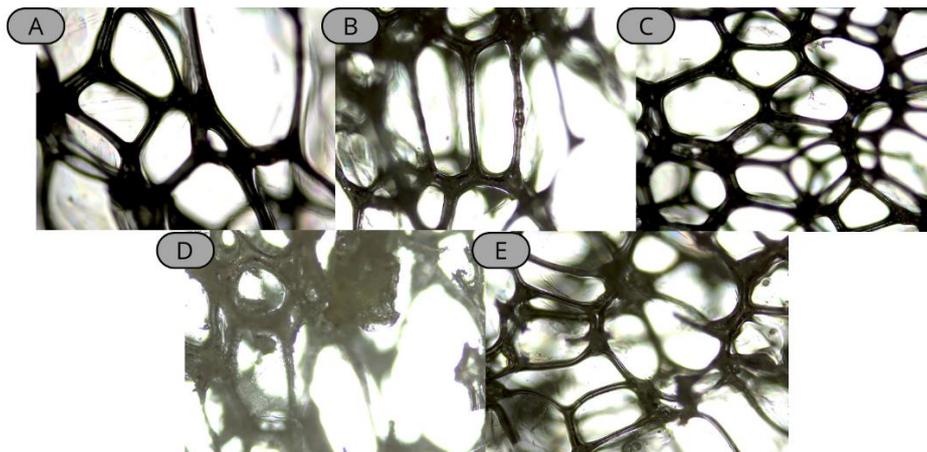


FIGURA 2. Fotografia das espumas de PU pura (a) espuma de PU 0,2% CNC (b) PU 0,2% de CNC tratada a plasma (c) PU com 1% de CNC (d) e espuma de PU 1% de CNC tratada a plasma (e)

Fonte: o autor (2024)

4. CONCLUSÃO

Este estudo investigou a influência da CNC e do tratamento via plasma em espumas de poliuretano (PU). A análise de FTIR mostrou que a adição de 0,2% de nanocelulose sem tratamento resultou em um vale de NCO não reagido em 2273 cm^{-1} , indicando uma interação inicial prejudicial. O tratamento via plasma melhorou essa reação. A densidade das espumas permaneceu ideal

para bom desempenho mecânico e isolamento térmico/acústico, exceto na espuma com 1% de nanocelulose não tratada, que apresentou variação significativa. O tratamento via plasma mitigou esse problema, resultando em melhor homogeneidade.

A adição de 1% de nanocelulose tratada via plasma aumentou a resistência à compressão em ~25% e o módulo de elasticidade em ~30%. A análise microestrutural revelou células menores e mais uniformemente distribuídas. O tratamento via plasma da nanocelulose melhorou a interação entre os componentes da espuma de PU, resultando em propriedades mecânicas superiores e uma microestrutura mais homogênea. Estes resultados destacam o potencial das espumas de PU reforçadas com nanocelulose tratada via plasma para aplicações que exigem materiais leves, fortes e com excelente desempenho mecânico e estrutural.

5. REFERÊNCIAS

- Benavides, S., Armanasco, F., Cerrutti, P., & Chiacchiarelli, L. M. **Nanostructured rigid polyurethane foams with improved specific thermo-mechanical properties using bacterial nanocellulose as a hard segment.** Journal of Applied Polymer Science 2021, 138(22), 50520. Acesso em: 05 mai 2024. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.50520>
- Chinthankumar D. M., Jathin K. J., Manujesh B. J., Umashankar K. S. , Prajna M. R. **Synthesis and Experimental Investigation of Density on the Structural Properties of Rigid Polyurethane Foams.** American Journal of Materials Science 2016, 6(4A): 77-81. DOI: <https://doi.org/10.5923/c.materials.201601.15>
- Ju, S., Lee, A., Shin, Y.; Jang, H.; Yi, J.-W.; Oh, Y.; Jo, N.-J.; Park, T. **Preventing the Collapse Behavior of Polyurethane Foams with the Addition of Cellulose Nanofiber.** Polymers 2023, 15, 1499. Acesso em: 01 jun. 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15061499>
- Kerche, E. F., Delucis, R. A., Magalhães, W. L. E.; Amico, S. C. (2018). **NANOCELLULOSE FILLED BIOBASED POLYURETHANE FOAMS.** Proceedings of the 4th Brazilian Conference on Composite Materials, 703–709. <https://doi.org/10.21452/bccm4.2018.11.05>
- Panaitescu, D. M., Vizireanu, S., Nicolae, C. A., Frone, A. N., Casarica, A., Carpen, L. G., & Dinescu, G. **Treatment of Nanocellulose by Submerged Liquid Plasma for Surface Functionalization.** Nanomaterials 2018, 8(7), 467. Acesso em: 20 mai. 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano8070467>
- Stanzione, M., Oliviero, M., Cocca, M., Errico, M. E., Gentile, G., Avella, M., Lavorgna, M., Buonocore, G. G., & Verdolotti, L. **Tuning of polyurethane foam**

mechanical and thermal properties using ball-milled cellulose. Carbohydrate Polymers, 2020, 231, 115772. Acesso em: 12 set. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115772>