



**Lorenleyn De La Hoz Alford**

**Desenvolvimento de uma metodologia para  
caracterização tridimensional de espumas de  
poliuretano a base de poliols de origem vegetal**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio .

Orientador : Prof. Sidnei Paciornik  
Co-orientador: Prof. Jose Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2020



**Lorenleyn De La Hoz Alford**

**Desenvolvimento de uma metodologia para  
caracterização tridimensional de espumas de  
poliuretano a base de poliols de origem vegetal**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio . Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Sidnei Paciornik**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Jose Roberto Moraes d’Almeida**

Co-orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**PhD. Laura Hecker de Carvalho**

Universidad Federal de Campina Grande – UFCG

**PhD. Brenno Santos Leite**

Universidade Federal de Viçosa Campus florestal – UFV

**PhD. Karen Soares Augusto**

Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

**PhD. Marcos Henrique de Pinho Mauricio**

Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de Dezembro de 2020

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Lorenleyn De La Hoz Alford**

Mestre em engenharia Química e de Materiais pela PUC-Rio, graduação em Física pela Universidade do Atlântico (Barranquilla, Colômbia) em 2009. As áreas de atuação na graduação foram Processamento Digital de Imagens e Instrumentação e metrologia, Biofísica, respectivamente. Especializando-se atualmente nas áreas de: Ciência dos Materiais, Processamento Químico e Metalúrgico, Microscopia Digital e Processamento e Análise de Imagens.

#### Ficha Catalográfica

De La Hoz Alford, Lorenleyn

Desenvolvimento de uma metodologia para caracterização tridimensional de espumas de poliuretano a base de poliols de origem vegetal / Lorenleyn De La Hoz Alford; orientador: Sidnei Paciornik; co-orientador: Jose Roberto Moraes d'Almeida. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

v., 109 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Inclui bibliografia

1. Informática – Teses. 2. Polióis naturais;. 3. resíduo de bananeira;. 4. análise digital de imagens;. 5.  $\mu$ CT;. 6. Digital Volume Correlation.. I. Paciornik, Sidnei. II. Moraes D'Almeida, Jose Roberto . III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 004

A Deus,  
meu esposo e família.

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me guiar, iluminar e me dar a força para não desistir e seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar frente às dificuldades. A Maria pela sua intercessão e auxílio em todo momento.

A meu esposo e parceiro de vida nas horas boas e ruins, Dr. Harold Camargo, agradeço seu acompanhamento, motivação, força, paciência, e apoio em todo momento.

A meus pais, Fabio R. e Lucinda, foram a minha maior motivação e entenderam o meu distanciamento. A meu irmão Fabio J., meus sogros Ermides e Francisca, minha cunhada Natalia, a toda minha família e amigos em Colômbia, em especial a minha madrinha Felicidad, a Margarita, Pamela, Sandra, Fabián e as meus afilhados, que apesar da distância sempre contei com seu apoio e oração.

A meu orientador Prof. Sidnei Paciornik pela amizade, pela sua dedicação, apoio e ensinamento e especial atenção nas revisões e sugestões, fatores muito importantes para a conclusão desta tese. A meu coorientador Prof. José Roberto pela disposição para participar desta pesquisa. Ao Dr. Marcos H. pela gentileza em me ajudar, em algumas etapas deste trabalho.

Ao Dr. Brenno Leite, pela disposição ao fornecer os materiais de estudo.

A minha família LPDI, pela companhia e ajuda. Ao Departamento e professores do mestrado, que contribuíram para minha formação.

E por último, a todos meus amigos no Brasil que embora não citei, mas contribuíram de alguma maneira para me manter firme e com forças nesta jornada.

A CAPES, CNPq e a PUC-Rio, pelas ajudas concedidas, sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Resumo

De La Hoz Alford, Lorenleyn; Paciornik, Sidnei; Moraes D'Almeida, Jose Roberto . **Desenvolvimento de uma metodologia para caracterização tridimensional de espumas de poliuretano a base de poliols de origem vegetal**. Rio de Janeiro, 2020. 109p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nesta tese foi desenvolvida uma metodologia para caracterização tridimensional de espumas de poliuretano (PU) produzidas a partir de polióis de origem vegetal. Espumas obtidas a partir do caule e da folha da bananeira foram analisadas. Foi utilizada a microtomografia computadorizada de raios x ( $\mu$ CT) associada a ensaios mecânicos *in-situ* e processamento e análise digital de imagens (PADI). Utilizou-se uma câmara de ensaios *in-situ* comercial e também foi desenvolvida uma câmara específica para esta tese. As imagens tridimensionais obtidas foram avaliadas por técnicas tradicionais de ADI e pela técnica de Correlação Volumétrica de Imagens (DVC). A sequência padrão envolveu a redução de ruídos e o método de *watersheds* para segmentar as células individuais que formam a estrutura das espumas. Assim, foi possível quantificar diferentes parâmetros de tamanho (volume, diâmetro médio) e forma (razão de aspectos, esfericidade) de cada célula em 3D e comparar estatisticamente as amostras. A técnica de DVC permitiu correlacionar sub volumes das espumas em diferentes estágios do processo de compressão, revelando alguns aspectos do mecanismo microscópico de concentração de tensões. Um ensaio de compressão tradicional permitiu escolher as duas amostras com maiores limites de resistência (CB8 e FB6). Estas amostras foram submetidas ao ensaio de compressão *in-situ* e analisadas para diferentes valores de deformação. A amostra FB6 apresentou cerca de 5 vezes mais células do que a amostra CB8, com diâmetro médio cerca de 2X menor. Considerando os primeiros estágios de deformação (0, 0,5 e 1 mm), que foram idênticos para as duas amostras, o número de células aumentou 5,9% para CB8 e 1,7% para FB6, enquanto o volume médio diminuiu 2,6% e 1,9%, respectivamente. As medidas de forma apontaram para células não equiaxiais (razão de aspectos e esfericidade próximos a 0,4), sem mudanças expressivas ao longo dos ensaios.

### Palavras-chave

Polióis naturais; resíduo de bananeira; análise digital de imagens;  $\mu$ CT; Digital Volume Correlation.

## Abstract

De La Hoz Alford, Lorenleyn; Paciornik, Sidnei (Advisor); Moraes D’Almeida, Jose Roberto (Co-Advisor). **Development of a methodology for three dimensional characterization of polyurethane foams based on polyols of vegetal origin.** Rio de Janeiro, 2020. 109p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this thesis, a methodology was developed for the three-dimensional characterization of polyurethane (PU) foams produced from polyols of vegetable origin. Foams obtained from the banana stem and leaf were analyzed. X ray microtomography ( $\mu$ CT) associated with in-situ mechanical tests and digital image processing and analysis (PADI) was used. A commercial in situ test chamber was used and a specific chamber was also developed for this thesis. The three-dimensional images obtained were evaluated by traditional ADI techniques and by the Volumetric Image Correlation (CVD) technique. The standard sequence involved noise reduction and the watersheds method to segment the individual cells that make up the foam structure. Thus, it was possible to quantify different parameters of size (volume, average diameter) and shape (aspect ratio, sphericity) of each cell in 3D and to statistically compare the samples. The CVD technique made it possible to correlate sub-volumes of the foams at different stages of the compression process, revealing some aspects of the microscopic stress concentration mechanism. A traditional compression test made it possible to choose the two samples with the highest strength limits (CB8 and FB6). These samples were submitted to the compression test in situ and analyzed for different strain values. The FB6 sample had about 5 times more cells than the CB8 sample, with an average diameter about 2X smaller. Considering the first deformation stages (0, 0,5 and 1 mm), which were identical for both samples, the number of cells increased 5,9 % for CB8 and 1,7 % for FB6, while the average volume decreased 2,6 % and 1,9 %, respectively. The shape measurements pointed to non-equiaxial cells (aspect ratio and sphericity close to 0,4), with no significant changes during the tests.

## Keywords

Natural polyoles; banana residue; digital image analysis;  $\mu$ CT; Digital Volume Correlation.

# Sumário

1	Introdução	18
1.1	Objetivos	21
1.1.1	Objetivo Geral	21
1.1.2	Objetivos Específicos	21
2	Revisão bibliográfica	22
2.1	Materiais poliméricos	22
2.1.1	Classificação dos polímeros	22
2.1.2	Poliuretanos (PU's) e estruturas celulares	24
2.1.3	Estrutura e mecanismo de formação das espumas	26
2.1.3.1	Isocianatos	28
2.1.3.2	Polióis	29
2.1.3.3	Agentes de expansão e catalíticos	31
2.1.4	Propriedades mecânicas à compressão das espumas	32
2.1.4.1	Modos de falha para EPU's: Micro-mecânica	34
2.2	Microtomografia computadorizada de Raios X	36
2.3	Digital Image Correlation - DIC	38
2.4	Digital Volume Correlation - DVC	41
2.4.1	O algoritmo DVC	41
2.4.1.1	Mapeamento de resultados	42
2.4.1.2	Cálculo das deformações 3D	43
2.4.2	Análise microestrutural e físico-química de EPU's	45
3	Materiais e métodos	54
3.1	Metodologia de Trabalho	54
3.2	Produção das Espumas de PU	55
3.2.1	Ensaio de compressão uniaxial preliminar	58
3.2.2	Sistema de microtomografia de Raios X da BAM	59
3.2.2.1	Ensaio de compressão uniaxial no BAM (Alemanha)	59
3.2.3	Sistema de microtomografia de Raios X da PUC-Rio	61
3.2.3.1	Ensaio de compressão uniaxial: câmara de pressão na PUC-Rio	61
3.3	Processamento e Análise digital de imagens (PADI) das espumas analisadas no BAM	63
3.4	Metodologia para a análise e quantificação 3D	68
3.5	Análise da deformação	71
4	Resultados e discussão	76
4.1	Morfologia das espumas de PU	76
4.2	Análise do ensaio mecânico preliminar	77
4.3	Visualização 3D das amostras do BAM	79
4.3.1	Visualização do resultado do Watersheds das amostras analisadas no BAM	81
4.4	Extração de características das amostras do BAM	84
4.5	Análise da Deformação	88

4.6	Visualização 3D das amostras analisadas na PUC-Rio	90
4.6.1	Discriminação das células das amostras analisadas na PUC-Rio	90
4.7	Discussão	92
5	Conclusões e trabalhos futuros	<b>95</b>
5.1	Trabalhos futuros	96
6	Anexos	<b>97</b>
7	Referências bibliográficas	<b>103</b>

## Lista de figuras

Figura 1.1	Consumos percentuais de PU's nos campos da indústria [Adaptada] (26).	19
Figura 2.1	Representação esquemática da classificação dos materiais poliméricos (11, 15).	24
Figura 2.2	Estruturas celulares: a) cortiça; b) balsa; c) esponja; e d) estrutura celular de célula fechada; e) estrutura celular bidimensional tipo colmeia; f) estrutura celular de célula aberta (1).	25
Figura 2.3	Visualização da estrutura de uma espuma polimérica de: (a) célula aberta e (b) célula fechada [Adaptada] (1).	26
Figura 2.4	Esquema de: (a) Borda de Plateau e suas áreas transversais e (b) ângulo tetraédrico na junção de quatro bordas de Plateau [Adaptada] (35).	26
Figura 2.5	Células poliédricas 3D: (a) tetraedro, (b) prisma triangular, (c) prisma retangular, (d) prisma hexagonal, (e) octaedro, (f) dodecaedro rômbo, (g) dodecaedro pentagonal, (h) tetradecaedro e (i) icosaedro [Adaptada] (31).	27
Figura 2.6	Esquema da microestrutura do mecanismo de mistura dos reagentes (a) e crescimento das estruturas celulares do polímero (os pontos pretos representam o gás que foi dissolvido e os círculos brancos as bolhas de ar em crescimento); (c), (d), (e), (f), (g) e (h) representam a transição da estrutura esférica para a poliédrica (33) [Adaptada].	28
Figura 2.7	Principais reações dos isocianatos (19).	29
Figura 2.8	Esquema mostrando a produção de espuma de poliuretano rígida e flexível à base de poliálcool vegetal (33) [Adaptada].	32
Figura 2.9	Mecanismos de deformação em a espuma de célula aberta - flexão da parede celular + deformação axial do poço celular + fluxo de fluido entre as células [Adaptada] (33).	33
Figura 2.10	Alongamento das faces de uma espuma de células fechadas: (a) células original, (b) tração e (c) compressão [Adaptada] (31).	34
Figura 2.11	Curva típica tensão-deformação para materiais celulares submetidos a compressão (33, 34).	36
Figura 2.12	Esquema simplificado de um microtomógrafo (6).	36
Figura 2.13	Esquema da geometria interna para um microtomógrafo: Magnificação e Resolução (6).	38
Figura 2.14	Sistema simples de aquisição das imagens para DIC 2D (4).	39
Figura 2.15	Comparação das duas imagens a de referência e a deformada (37).	39
Figura 2.16	Representação do subconjunto de pixels selecionado nas imagens de referência e a deformada (36, 37, 38, 39).	40
Figura 2.17	Representação das duas imagens digitais sucessivas de uma área de interesse e os respectivos subconjuntos de pixels, indicando padrões a serem observados: (a) de referência e (b) deformada. Os quadros vermelhos das imagens representam os subconjuntos de pixels selecionados para a correlação (36, 37).	40

- Figura 2.18 Seleção do VOI os vetores de posição do cubo inicial e do deformado são  $x_p - u_p$  e  $x_{p'}$  respectivamente. O deslocamento local da caixa devido à deformação é indicado por  $u_{p'}$  (40). 42
- Figura 2.19 Análise de um único subvolume (a) O ponto  $x$  experimenta o deslocamento  $u(x)$  e (b) Análise do deslocamento para todos os subvolumes (40). 43
- Figura 2.20 Deslocamento nos pontos através da média ponderada dos deslocamentos dos subvolumes contribuintes (40). 44
- Figura 2.21 Partes renderizadas da primeira amostra de espuma de alumínio (a) antes, (b) depois da deformação aplicada e (c) representa a tensão nas malhas deformadas [Adaptada] (43). 46
- Figura 2.22 Imagens de uma das espumas analisadas: (a) Renderização de superfície da amostra de espuma, (b) Modelo do resultado da aplicação do algoritmo de refinamento e (c) Comparação visual de (a) e (b) [Adaptada] (44). 47
- Figura 2.23 Imagens resultantes da renderização pela técnica de  $\mu$ CT para o experimento nas células: (a) fechada e (b) aberta [Adaptada]. Padrões mínimos de deformação principal (faixa: 0 a 30%) em resposta à compressão de um indentador esférico em espuma de alumínio: (c) célula fechada e (d) célula aberta [Adaptada] (42). 48
- Figura 2.24 Renderização obtida a partir dos dados da  $\mu$ CT da região abaixo do indentador, (a) antes e (b) depois da compactação da amostra [Adaptada] (42). 48
- Figura 2.25 Pré-Processamento das imagens: (a) imagem original (b) após a filtragem *non-linear diffusion filter* e (c) Resultado da binarização [Adaptada] (45). 49
- Figura 2.26 Imagens obtidas por  $\mu$ CT: (a) uma fatia representativa de um corte transversal da amostra e (b) vista 3D da amostra (Espuma1–3) onde são visualizadas as 75 células contabilizadas (46). 50
- Figura 2.27 Representação tomográfica e análise das imagens: (a) espuma rígida; (b) espuma reticulada, processamento mostrado para a amostra PU-2: (c) aplicação do filtro (d) binarização sem paredes celulares não resolvidas e (d) identificação final de células individuais com células de borda removidas [Adaptada] (47). 51
- Figura 2.28 Representação tomográfica e análise no software: (a) Fatia filtrada da PU-2, (b) Fatia binarizada da PU-2, (c) espessura local 3D com barra de escala da PU-2, (d) separação final entre as paredes das células (verdes) e bordes de plateau (vermelho) da PU-2; renderizações  $\mu$ CT para (e) PU-2 e (f) LDPE-4; resolução por síncrotron para uma célula (g) PU-2 e (h) LDPE-4 [Adaptada] (47). 52
- Figura 3.1 Fluxograma que descreve a morfologia de trabalho. 54
- Figura 3.2 Processo de produção das espumas: (a) Simulação passo a passo do processo, (b) visualização real e (c) como recebidas. 55
- Figura 3.3 Amostras para ensaio mecânico preliminar: (a) Dimensões, (b) Forma real e (c) características. 56
- Figura 3.4 Amostras para análise no *BAM*: (a) Dimensões, (b) forma e (c) características. 57

Figura 3.5	Amostras para análise <i>in-situ</i> na PUC-Rio: (a) dimensões, (b) forma e (c) características.	57
Figura 3.6	Ensaio de compressão na PUC-Rio: (a) Máquina de ensaios e (b) Compressão em materiais dúcteis: flambagem ( $L/D > 5$ ), Barril ( $L/D > 2$ e existe fricção nas superfícies de contacto), Cisalhamento ( $L/D > 2,5$ ), Barril duplo ( $L/D > 5$ ), compressão homogênea ( $L/D > 2$ e não existe fricção nas superfícies de contacto) e frágeis: Ruptura por cisalhamento (máxima tensão de cisalhamento) [Adaptada] (54, 55, 56, 57).	58
Figura 3.7	Sistema de microtomografia empregado no <i>BAM</i> e tabela de especificações técnicas.	59
Figura 3.8	Sistema empregado para o ensaio de compressão uniaxial no <i>BAM</i> : (a) antes do ensaio e (b) amostra relaxada depois do ensaio.	60
Figura 3.9	Bancada experimental do sistema de microtomografia da PUC-Rio, junto com a câmara de pressão desenvolvida e as especificações técnicas (61).	61
Figura 3.10	Câmara de pressão empregada para o ensaio de compressão uniaxial desenvolvida na PUC-Rio (a) Esquema simplificado e (b) câmara observado em diferentes perspectivas.	62
Figura 3.11	Esquema da sequência padrão de PADI (62).	63
Figura 3.12	Rotina PDI para as etapas com os softwares empregados.	64
Figura 3.13	Etapas da segmentação: Imagem microtomográfica inicial para a CB8.	65
Figura 3.14	Pré-processamento: Imagens completas com realce do contraste da CBO-0mm: (a) antes e (b) depois da aplicação do filtro <i>Non Local Means</i> e recorte dentro da amostra, para comparar as imagens: (c) a) antes e (d) depois da aplicação do filtro.	66
Figura 3.15	Comparação e seleção do limiar de segmentação para a imagem CB-0mm: (a) sem filtro e seu histograma e (b) com o filtro e seu histograma, foi feito um recorte para a imagem: (a) antes e (b) depois da filtragem.	67
Figura 3.16	(Resultado para um recorte da imagem CB8-0mm da: (a) imagem binária resultado da segmentação por limiar e (b) resultado da segmentação por <i>Watershed</i> e (c) imagem CB8-0mm completa.	68
Figura 3.17	Etapas da segmentação <i>Watershed</i> no <i>DragonFly 4.1</i> da imagem CB8-0mm: (a) ROI das paredes em roxo (o fundo verde é para uma melhor visualização), (b) ROI das células em rosa, (c) mapa de distâncias e (c) Imagem do mapa de distancia invertida.	69
Figura 3.18	Resultado do <i>Watershed</i> no <i>DragonFly 4.1</i> da imagem CB8-0mm: (a) seleção das sementes, (b) resultado da <i>multiROI</i> e (c) resultado da segmentação <i>Watershed</i> .	69
Figura 3.19	Feret Mínimo e Máximos.	70
Figura 3.20	Escolhendo o tamanho do subconjunto e o tamanho da etapa, bem como os pesos do subconjunto, o método de interpolação e o critério de correlação, tanto para uma grade grossa quanto para as grades finas (66).	72
Figura 3.21	Edição da <i>AOI</i> . Foi selecionada na primeira fatia e aplicada automaticamente ao restante das fatias.	72
Figura 3.22	Seleção dos pontos de referência para efetuar a correlação.	73

Figura 3.23	Exemplo de um ponto escolhido para correlação. O ponto verde (antes vermelho) no painel inferior esquerdo indica que corresponde ao mesmo ponto e está pronto para correlação.	73
Figura 3.24	Comparação na localização do ponto escolhido inicialmente na imagem de referência e o definido na imagem deformada.	74
Figura 3.25	habilitação das opções do resultado da correlação tanto 2D quanto 3D.	74
Figura 3.26	Resultado DVC grade grossa (visualização 2D) para amostra CB8, para os valores de deformação de 0-0,5mm, para duas fatias correlacionadas.	75
Figura 3.27	Resultado DVC grade grossa (visualização 3D) para amostra CB8, para os valores de deformação de 0-0,5mm, para diferentes camadas correlacionadas.	75
Figura 4.1	Imagens obtidas no MEV para: (a) FB1, (b) FB3, (c) FB6, (d) FB8 e (e) CB8	76
Figura 4.2	Curvas tensão–deformação resultantes do ensaio mecânico para os 3 CPs de cada amostra analisada: (a) FB1, (b) FB3, (c) FB6, (d) FB8 e (e) CB8	78
Figura 4.3	Evolução radiográfica da deformação da amostra CB8 para diferentes valores de deslocamento: (a) 0mm, (b) 0,5mm. (c) 1mm, (d) 2mm, (d) 4mm e (f) 6mm.	79
Figura 4.4	Evolução microtomográfica do CB8 em função da deformação: (a) 0mm, (b) 0,5mm. (c) 1mm, (d) 2mm, (d) 4mm e (f) 6mm.	80
Figura 4.5	Evolução microtomográfica do FB6 em função da deformação: (a) 0mm, (b) 0,5mm. (c) 1mm, (d) 1,5mm, (d) 34mm e (f) 4,5mm.	80
Figura 4.6	Visualização de resultados para FB6: (a) 2D das sementes selecionadas, (b) 2D da <i>multiROI</i> das sementes, (c) 3D das sementes selecionadas, (d) 3D da <i>multiROI</i> das sementes.	81
Figura 4.7	Visualização de resultados 2D <i>watersheds</i> : (a) CB8 e (b) FB6.	82
Figura 4.8	Evolução do número de células para cada estágio de deformação para: (a) CB8 e (b) FB6.	83
Figura 4.9	Comparação do resultado da segmentação <i>watersheds</i> para os dois corpos de prova: (a) CB8 e (b) FB6.	83
Figura 4.10	Representação de células para a CB8: (a) vista 2D e seleção de uma célula na imagem sem carregamento (0mm) e (b) seleção da mesma célula no último estágio de deformação (6mm).	84
Figura 4.11	Comparação do comportamento para CB8 nos estágios de deformação: (a) da razão do volume/área superficial, (b) razão de aspectos e (c) esfericidade.	85
Figura 4.12	Comparação do comportamento para CB8 dos ângulos: (a) <i>Phi</i> e (c) <i>Theta</i> .	85
Figura 4.13	Resultados quantitativos da amostra CB8 para os diferentes estágios de deformação: (a) Volume, (b) Razão de aspectos, (c) Diâmetro médio das células e (d) Esfericidade.	86
Figura 4.14	Os resultados quantitativos da amostra FB6 para os diferentes estágios de deformação: (a) Volume, (b) Razão dos aspectos, (c) Diâmetro médio das células e (d) Esfericidade.	87

Figura 4.15	Análise DVC da distribuição de deformação para CB8: (a) 0mm (referência) e 1mm (deformado) e (b) 4mm como (referência) e 6mm como (deformado). Esta deformação exibida é ao longo do eixo Z.	88
Figura 4.16	Visualização 2D do resultado DVC da deformação para seções transversais da amostra CB8 tendo 4mm como (referência) e 6mm como (deformado). Esta deformação exibida é ao longo do eixo Z.	89
Figura 4.17	Análise DVC da distribuição de deformação para FB6 dos estágios: para uma seção transversal e na vista 3D, tendo a de 4mm (referência) e 6mm (deformado). Esta deformação exibida é ao longo do eixo Z.	89
Figura 4.18	Visualização 3D da amostra CB8 para os estágios: (a) inicial, (b) 124KPa, (c) 250KPa e (d) 1250KPa	90
Figura 4.19	Visualização do resultado em cada etapa do processo para a segmentação por <i>watershed</i> para a CB8 analisada na PUC-Rio: (a) segmentação das células, (b) representação das paredes, (c) seleção das sementes e (d) resultado da multiROI.	91
Figura 4.20	Visualização do resultado da segmentação por <i>watershed</i> para a CB8 analisada na PUC-Rio: (a) inicial e (b) no último estágio de deformação (1250KPa).	91
Figura 4.21	Comparação do número de células, volume médio e razão de aspectos média para CB8 e FB6.	93
Figura 4.22	Comparação do diâmetro feret médio e da esfericidade média para CB8 e FB6.	94
Figura 6.1	Macro para a rotina de PADI no <i>software ImageJ</i> .	97
Figura 6.2	Comparação da: (a) imagem sem filtro e (b) filtrada obtida no <i>ImageJ</i> .	97
Figura 6.3	Comparação da escolha do limiar de segmentação para: (a) a imagem sem filtro e (b) a filtrada obtida no <i>ImageJ</i> .	98
Figura 6.4	Resultado da segmentação obtida no <i>software ImageJ</i> .	98
Figura 6.5	Apresentação da imagem CB8 no <i>software DragonFly 4.1</i> .	99
Figura 6.6	Seleção de um objeto e vista desde duas perspectivas no <i>software DragonFly 4.1</i> .	99
Figura 6.7	Resultado <i>watershed</i> para a amostra FB6 analisada na BAM.	100
Figura 6.8	Resultado <i>watershed</i> para a amostra FB6 analisada na BAM, com uma <i>LUT</i> diferente.	100
Figura 6.9	Comparação da deformação para os diferentes (estágios descritos na imagem) no <i>software VIC-Volume</i> .	101
Figura 6.10	Visualização da medição de aspectos para a amostra CB8 (BAM): (a) Volume, (b) Razão de aspectos e (c) esfericidade.	101
Figura 6.11	Visualização da medição de aspectos para a amostra FB6 (BAM): (a) Volume, (b) Razão de aspectos e (c) esfericidade.	102
Figura 6.12	Visualização do recorte o <i>crop</i> nos diferentes planos no <i>software DragonFly 4.1</i> .	102

## Lista de tabelas

Tabela 2.1	Resistência mecânica de espuma PU (poliuretano)/PIR (poliisocianurato) (1, 31, 34)	33
Tabela 2.2	Modelos micro-mecânicos desenvolvidos por Gibson e Ashby A (1988) para espumas de células abertas ou fechadas em compressão uniaxial (31, 34).	35
Tabela 3.1	Distribuição de amostras.	57
Tabela 4.1	Valores médios de $\bar{E}$ , $\bar{\sigma}_p$ , $\bar{L}_R$ resultantes das curvas de tensão-deformação dos ensaios de compressão preliminares para os corpos de prova FB e CB.	78
Tabela 4.2	Amostra CB8 - Número de células e valores médios dos parâmetros de tamanho e forma em função do estágio de deformação	92
Tabela 4.3	Amostra FB6 - Número de células e valores médios de tamanho e forma em função do estágio de deformação	93

## Lista de símbolos

ACC – *The American Chemistry Council*

PP – Prolipropileno

PE – Polietileno

PVC – Policloreto de Vinila

PU – Poliuretano

EPU – Espumas de Poliuretano

$\mu$ CT – Microtomografia computadorizada

DVC – *Digital Volume Correlation* (Correlação Volumétrica de Imagens)

MO – Microscopia óptica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

CT – Tomografia Computadorizada de raios X ADI – Análise Digital de Imagens ESRF – *European Synchrotron Radiation Facility*

NDT – Ensaio não destrutivo

LCM – *Liquid Composite Moulding*

PADI – Processamento e Análise Digital de Imagens

DGEBA – Diglicidil éter do bisfeno-A

CTBN – Poliacrilonitrila butadieno carboxilado

PUC – Pontifícia Universidade Católica

PDI – Processamento Digital de Imagens

ADI – Análise Digital de Imagens

CP – Corpo de Prova

ROIS: Region Of Interest

*A loucura está em fazer a mesma coisa  
repetidamente na esperança de obter  
resultados diferentes*

**Einstein, Albert.**

# 1

## Introdução

O século XX foi considerado como o início da era dos polímeros, devido a que quase todos os objetos ao nosso redor estão feitos destes materiais. Atualmente, é difícil pensar em alguma atividade que não envolva o emprego desses polímeros, iniciando pela roupa que usamos no dia a dia, as embalagens, entre outros exemplos. Os materiais poliméricos têm ganhado destaque nos diferentes setores industriais, principalmente nas áreas aeroespacial (estruturas sanduíche), civil (materiais de construção, suporte e isolamento térmico e acústico), automotivo (assentos) e também são fortemente utilizados para embalagens, dispositivos eletrônicos, em artigos de móveis, calçados, brinquedos e colchões (1, 2).

Um polímero de maneira sucinta é definido como a repetição de um monômero e é classificado empregando alguns critérios tais como, origem, estrutura e comportamento mecânico, entre outros. Estes materiais podem ser subdivididos em *naturais* como borracha, celulose, proteínas, polissacarídeos, etc; e em *sintéticos*, entre os quais estão o Prolipropileno (PP), Polietileno (PE), Policloreto de Vinila (PVC) e o Poliuretano (PU) (1, 2).

As estruturas celulares poliméricas (espumas ou esponjas), as provenientes do poliuretano (Espumas de PU/EPU's), são produzidas pela mistura de um elemento A (poliol) e outro B (diisocianato), água destilada, um elemento tensoativo e um catalisador e constituem um dos materiais poliméricos mais utilizados na indústria. A revolução comercial destas EPU's iniciou-se com os trabalhos realizados na Alemanha (Leverkusen) perto do ano de 1930, usando poliésteres como polióis, o que deu origem ao desenvolvimento de espumas rígidas, adesivos e tintas (1, 2, 3, 4). Em contrapartida, a década dos 50 foi marcada pelo início da era das espumas flexíveis. Logo após, por volta do ano de 1970, o emprego de espumas semiflexíveis na indústria automotiva cresceu. Já, na década dos 90 começou a preocupação pelo meio ambiente e a otimização na fabricação, além das técnicas de recuperação e reciclagem (2, 3, 4).

No início do século XXI houve um aumento da demanda no mercado dos PU's, com uma produção de cerca de 10 milhões de toneladas, 5 anos depois teve um incremento estimado de 4,2%, chegando o consumo a 13,6 milhões de toneladas, até 2010. Hoje em dia, os PU's atingem os primeiros lugares no mercado dos plásticos mais vendidos no mundo (2, 3, 4). No ano de 2016, a fabricação e o consumo mundial do plástico teve um incremento substancial

gerando 6,3 bilhões de toneladas de lixo só 9% foram reciclados. De 2017 até 2021 estima-se um aumento de até 79 bilhões de dólares no mercado mundial. Como ilustrado na Figura 1.1, o principal consumo de PU's é na forma de espumas (2, 3, 4).

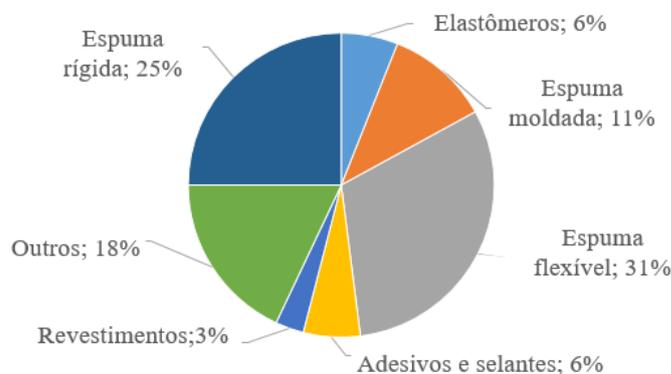


Figura 1.1: Consumos percentuais de PU's nos campos da indústria [Adaptada] (26).

Neste contexto, as EPU'S têm altíssimo uso, e devido à crescente preocupação ambiental, pela quantidade de resíduo produzido, existe o interesse no desenvolvimento de soluções menos nocivas ao meio ambiente. Pelo fato dessas espumas serem de fontes não renováveis e que ainda a criação de estruturas completamente biodegradáveis encontra-se em um futuro próximo, a inclusão de pelo menos um dos componentes de origem natural, resulta em uma boa alternativa. De acordo com as pesquisas neste campo a substituição da origem do polioliol de sintético oriundo de hidrocarbonetos por sintéticos/compostos com apelo ambiental é a melhor opção. O polioliol é um composto com vários grupos hidroxila funcionais disponíveis para reações orgânicas. Dentro da indústria de espuma de poliuretano, o polioliol constitui uma alta porcentagem da matéria-prima. Os poliolióis são derivados do petróleo, mas a indústria das espumas vem recentemente empregando óleos e resíduos como o bagaço produzidos por processos de conversão de biomassa (mandioca, abacate, bananeira) (1, 2, 3, 4).

Entretanto, o estudo da morfologia destas espumas é realizada por técnicas microscópicas, geralmente por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de Varredura (MEV ou SEM pelas siglas em inglês), que simplesmente proporcionam informação da superfície analisada e estes materiais comumente apresentam defeitos tridimensionais (poros, vazios). Conseqüentemente, para entender como os defeitos são gerados e de que forma podem ser controlados, é necessário o uso de técnicas 3D. Neste contexto a técnica de microtomo-

grafia computadorizada de raios X ( $\mu$ CT) junto com a correlação de imagens volumétrica (DVC), atingem esse objetivo. A  $\mu$ CT é uma técnica com múltiplas vantagens, por exemplo: não é invasiva, as amostras não precisam de uma fase de preparação preliminar (como impregnação ou polimento) e finalmente, é possível observar e visualizar a morfologia interna dos espécimes estudados, criando representações multidimensionais. Essa técnica, porém tem como desvantagem uma baixa resolução em relação às técnicas de MO e MEV (5, 6, 7, 8, 9, 10) .

Nessa técnica, o objeto que está sendo analisado gira  $360^\circ$  em torno de seu eixo, fica exposto à radiação da fonte de raios X, que passa completamente pela amostra até chegar a um detector, que transforma esses raios gerados em luz visível. Posteriormente, é possível renderizar e reconstruir um volume 3D da amostra, o que permite, por meio de técnicas de processamento e Análise digital de Imagem (PADI), extrair informações qualitativas e quantitativas com o auxílio de softwares especializados. No caso do método DVC surge como um complemento da técnica  $\mu$ CT e como parte do processamento de imagens, para estudar e mapear a deformação do volume interno, principalmente para grandes deslocamentos e deformações frequentemente associadas ao processo de ruptura do material (9, 10).

A técnica DVC, é baseada na aquisição de imagens em dois estados não deformado e deformado. As imagens vêm de sistemas de  $\mu$ CT e, em alguns casos, de equipamentos de síncrotron, entre outros (9, 10). Esta pesquisa, portanto, aproveita as vantagens proporcionadas pela técnica de  $\mu$ CT para desenvolver uma metodologia que seja capaz de caracterizar microestrutural e mecanicamente espumas de PU produzidas com pelo menos um componente de origem vegetal que, neste caso, foi o polioli composto por resíduos agrícolas provenientes da caule e da folha da bananeira para uma possível aplicação. O principal interesse desta pesquisa reside principalmente, em que com a produção e finalidade destes polióis de origem vegetal diminuirá consideravelmente (quase em 36%) as emissões de gases de efeito estufa comparada com os polióis tradicionais e do consumo de energia não renovável cairia quase em 61% ao serem produzidas 450 toneladas de estruturas fabricadas a partir do emprego destes polióis, são economizados em torno de 2.200 barris de petróleo (12).

Esta tese está organizada em 6 capítulos. O capítulo 1 trata-se desta introdução. No capítulo 2 são apresentados, de forma detalhada, conceitos relacionados com os temas de interesse tais como: Materiais poliméricos, Espumas de Poliuretano (EPU's), uma breve descrição das técnicas de  $\mu$ CT

e DVC para a aquisição e análise de imagens 3D e, de forma sucinta será explicado, também, em que consiste o PADI. No capítulo 3, o enfoque principal é o material de estudo, as técnicas experimentais empregadas tanto na do método aquisição quanto no processamento das imagens e a descrição do ensaio mecânico, bem como as rotinas de PADI implementadas. No capítulo 4 apresenta-se a discussão dos resultados. O capítulo 5 apresenta as conclusões e propostas para trabalhos futuros. E, por último, o capítulo 6 corresponde aos anexos.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

O objetivo central desta pesquisa é estabelecer uma metodologia de caracterização, análise microestrutural 3D e mecânica de espumas de PU de origem natural.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- ▷ Desenvolver uma metodologia para a realização de ensaios de compressão *in situ* em um microtomógrafo;
- ▷ Estabelecer procedimentos de DVC para quantificar os resultados do ensaio mecânico;
- ▷ Desenvolver uma metodologia de caracterização por Processamento e Análise de Imagens.

## 2

### Revisão bibliográfica

Neste capítulo serão abordados de forma sucinta conceitos teóricos, desde o estudo dos polímeros e das espumas poliméricas, até os parâmetros essenciais para a obtenção de uma imagem tomográfica pela técnica de  $\mu$ CT, com sua respectiva análise através do Processamento e Análise Digital das imagens (PADI) e o estudo da deformação por meio da técnica de Correlação Volumétrica de Imagens (DVC). Apresenta-se também uma pesquisa bibliográfica na qual são descritos, de forma atualizada, os principais pontos de vista desenvolvidos em vários trabalhos que abordam as técnicas ( $\mu$ CT e DVC) na identificação de danos e defeitos na estrutura interna dos materiais.

#### 2.1

##### Materiais poliméricos

A palavra polímero vem do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição) e, no presente contexto, define então uma macromolécula composta por centenas de unidades de repetição *meros*, em que cada uma dessas partes derivada de monômero. Os meros são unidos por ligações covalentes formando cadeias longas com peso molecular elevado. Estas cadeias permanecem ligadas umas às outras através de ligações covalentes (ligações fortes) no caso dos polímeros termorrígidos ou de ligações secundárias (ligações de Van der Waals) para os termoplásticos. Estes tipos de ligações são de grande importância no estudo desses materiais, já que elas influenciam sua estabilidade (química, térmica entre outras) e sua rigidez. A reação final que forma os polímeros é denominada polimerização (2, 11).

As moléculas poliméricas podem ser caracterizadas em termos do seu tamanho molecular (ou massa molar), de sua forma (grau de torção e dobramento da cadeia), e por último da sua estrutura (que depende da maneira pela qual as unidades estão ligadas entre si). Portanto, as propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas com a resistência das ligações covalentes, a rigidez dos segmentos das cadeias, a distribuição do monômero e das cadeias, e a magnitude das forças intermoleculares (2, 11).

##### 2.1.1

##### Classificação dos polímeros

Os polímeros podem ser classificados sob diversos aspectos, como por exemplo: a sua origem, tipo de cadeia que os compõem, configuração, compor-

tamento mecânico, entre outros (11, 13, 14). Uma maneira simples de entender a classificação destes materiais é descrita a seguir:

- ▷ **Quanto à origem:** Os polímeros podem ser de origem natural ou sintética. Dentre os naturais tem-se, por exemplo: as proteínas, a celulose, a borracha natural, entre outros. Os sintéticos (obtidos através de reações de polimerização: adição ou condensação) empregam monômeros orgânicos ou inorgânicos, como por exemplo: poliolefinicos como polietileno [PE] e polipropileno [PP], polieterimida [PEI], polifenilsulfona [PPSU], polisulfonas [PSU], polisulfeto de fenileno [PPS] (11, 13, 14);
- ▷ **Quanto ao número de monômeros (ou heterogeneidade):** Os polímeros podem ser *Homopolímeros*, que se formam pela união de unidades sucessivas de meros (Por exemplo o PE) e *Copolímeros* que são formados pela união de mais de um tipo de mero (p.ex. borrachas sintéticas) (11, 13, 14);
- ▷ **Quanto ao tipo de cadeia:** Os polímeros possuem cadeias: lineares, ramificados ou reticuladas (tridimensionalmente). No caso dos que têm cadeia linear, são produzidos por macromoléculas formadas em uma única direção (por exemplo o Polietileno de Alta Densidade [PEAD]). No caso dos que têm cadeia ramificada, possuem outras cadeias “anexas” à cadeia principal (Por exemplo o PE de baixa densidade [PEBD]). No último caso estão os polímeros que possuem reticulações em suas cadeias, também conhecidos como termofixos. Neles existe ligações primárias na cadeia principal e também nas reticulações, ou seja, a força de ligação entre as macromoléculas é elevada (Por exemplo: as resinas fenólicas, silicones entre outros) (11, 13, 14);
- ▷ **Quanto à conformação da cadeia polimérica:** Esta classificação refere-se ao arranjo geométrico espacial que a cadeia polimérica pode adquirir. A configuração pode ser: aleatória (ou enrodilhada), zig – zag planar e helicoidal (ou espiral) (11, 13, 14);
- ▷ **Quanto à fusibilidade do polímero:** As propriedades de fusão da cadeia polimérica definem o tipo de processamento que o material pode sofrer. Assim, estes materiais poliméricos estão classificados em: termoplásticos, materiais que após a produção solidificam sob resfriamento e podem ser moldados novamente, suas macromoléculas lineares podem conter ramificações; termofixos ou termorrígidos, que possuem uma rigidez que não se altera com a temperatura; e elastômeros, que possuem

propriedades elásticas, que são obtidas após a reticulação e suportam grandes deformações antes da ruptura, como por exemplo a borracha (11, 13, 14);

- ▷ **Quanto ao comportamento mecânico:** Os polímeros podem ser classificados em: Plásticos, materiais sólidos em temperatura ambiente, Elastômeros, materiais que em temperatura ambiente, com aplicação de deformação, possuem a característica de retornar ao seu estado original ou Fibras, termoplásticos que possuem moléculas orientadas em sentido longitudinal de modo forçado, através de processo de fiação (11, 13, 14).

A Figura 2.1 representa uma simplificação da classificação anterior dos materiais poliméricos (11, 15).

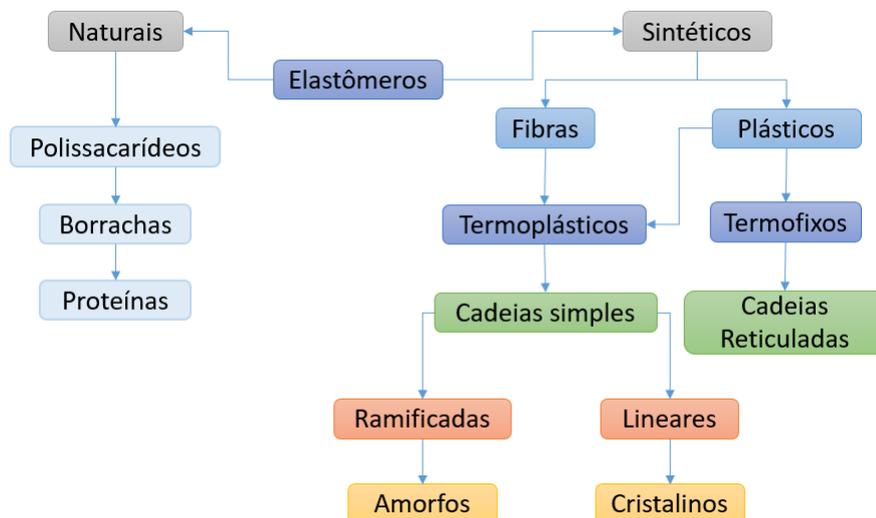


Figura 2.1: Representação esquemática da classificação dos materiais poliméricos (11, 15).

### 2.1.2 Poliuretanos (PU's) e estruturas celulares

As estruturas celulares são agregados de células abertas e fechadas ou a combinação uma e outra que encontram-se interligadas, que vão depender do seu processo de fabricação. Exemplos destas estruturas tem-se: as produzidas artificialmente como as espumas e estruturas tipo colmeia, e as que a natureza processa como a cortiça, madeiras e esponjas (Figura 2.2) (1, 3, 5, 19, 20, 21, 26).

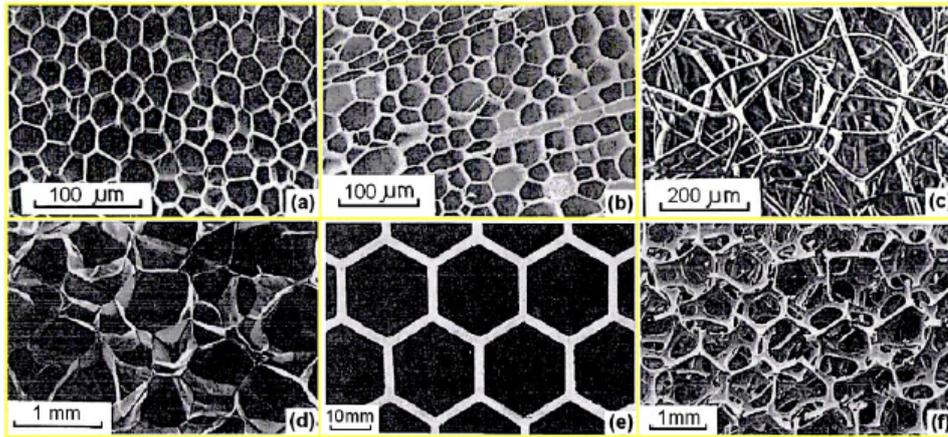


Figura 2.2: Estruturas celulares: a) cortiça; b) balsa; c) esponja; e d) estrutura celular de célula fechada; e) estrutura celular bidimensional tipo colmeia; f) estrutura celular de célula aberta (1).

Dentro da classificação, o polímero mais empregado na forma celular na atualidade é o poliuretano (PU). Este tipo de polímero teve sua origem no ano de 1849, quando Charles A. Wurtz divulgou a síntese de uma substância que chamou *uretano*, resultado de uma reação entre um grupo isocianato e uma substância que contém o grupo hidroxila ( $-OH$ ) (3, 16, 17, 18, 19, 20, 21). Em 1937 o químico Otto Bayer descobriu a poliadição, estudou esses compostos e fabricou as poliuretanas ou poliuretano, que se tornou uma boa opção de negócio, na época e na atualidade (3, 4, 19, 22, 23, 24, 25).

No caso das estruturas celulares poliméricas como a espuma, como mostrado na Figura 2.3, é possível identificar nesta morfologia (células abertas (Figura 2.3(a)) e fechadas (Figura 2.3(b))). No caso das abertas, as células encontram-se interconectadas e são geralmente mais flexíveis o que permite a passagem de fluidos através dos seus poros. Portanto, apresentam uma boa capacidade de absorção de líquidos (água ou umidade), tornando-se as espumas mais empregadas no dia a dia (Colchões, buchas e filtros de água). Enquanto nas fechadas, cada célula individual está ligada à parede do polímero, fechando por completo a célula (1, 3, 19, 20, 21, 27, 28, 29, 30).

Quando o volume da mistura reativa é menor que o volume das bolhas que expandiram, a região ou área de contato, que forma uma estrutura triangular e que existe entre as bolhas adjacentes, recebe o nome de bordas (ou ligamentos) de *Plateau* como indicado na Figura 2.4. O fluido é transportado das membranas para as bordas formando células poliédricas irregulares (31, 32, 33, 34, 35).

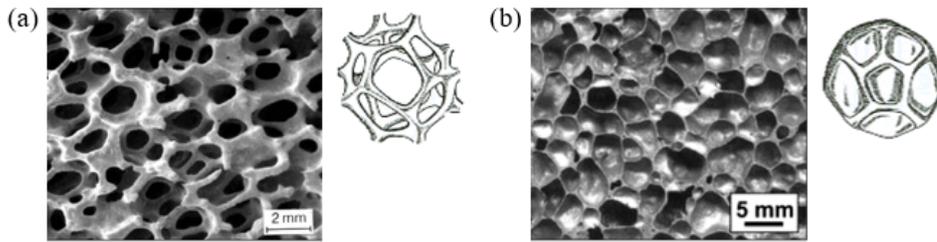


Figura 2.3: Visualização da estrutura de uma espuma polimérica de: (a) célula aberta e (b) célula fechada [Adaptada] (1).

A Figura 2.4(a) mostra uma célula individual e uma borda de plateau e a variação de sua seção transversal. O ângulo tetraédrico formado na junção de quatro bordas de Plateau corresponde a triângulos e as quatro bordas formam vértices com ângulos de  $109,47^\circ$  ( $\cos^{-1}(-1/3)$ ) (Figura 2.4(c)) (31, 32, 33, 34, 35).

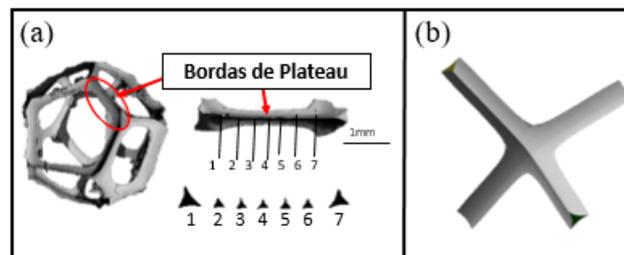


Figura 2.4: Esquema de: (a) Borda de Plateau e suas áreas transversais e (b) ângulo tetraédrico na junção de quatro bordas de Plateau [Adaptada] (35).

É possível estudar e identificar como resultaram estas células em três dimensões representados em uma variedade de formatos possíveis. A Figura 2.5 mostra algumas das geometrias que podem ser compactadas e agrupadas para preencher o espaço. Algumas destas formas são: o tetraedro, os prismas triangular, rômbo e hexagonal, o octaedro (poliedro com oito faces) o dodecaedro rômbo (um corpo com 12 faces em forma de diamante), o tetradecaedro (um corpo com seis faces quadradas e oito hexagonais) e o icosaedro (um corpo com 20 faces) (35).

### 2.1.3

#### Estrutura e mecanismo de formação das espumas

O PU, forma parte dos polímeros chamados termoestáveis, que se caracterizam por possuir cadeias poliméricas entrelaçadas formando uma rede 3D. Polimerizam de maneira irreversível por efeito da calor e/ou da pressão formando uma massa. São os polímeros mais empregados para a fabricação das

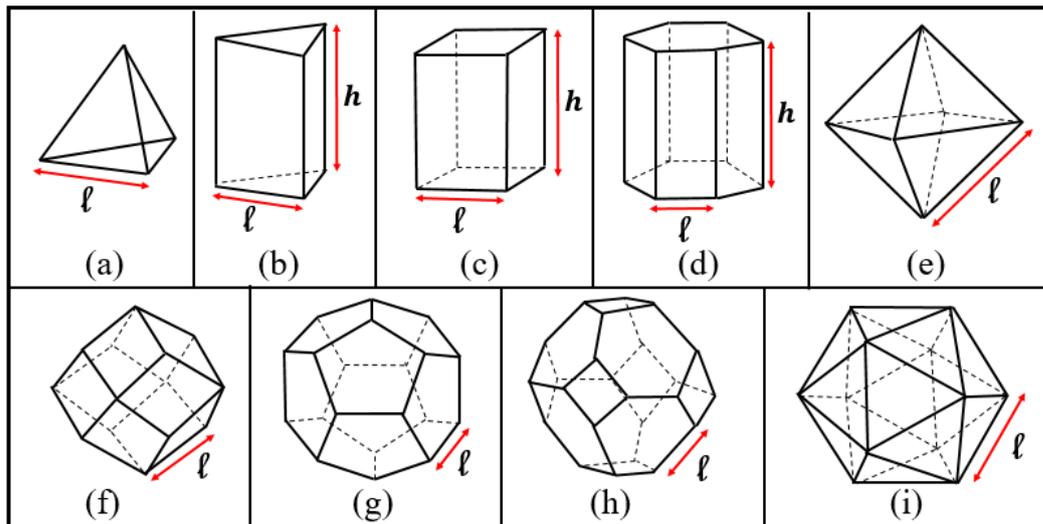


Figura 2.5: Células poliédricas 3D: (a) tetraedro, (b) prisma triangular, (c) prisma retangular, (d) prisma hexagonal, (e) octaedro, (f) dodecaedro rômboico, (g) dodecaedro pentagonal, (h) tetradecaedro e (i) icosaedro [Adaptada] (31).

espumas. O PU pode ser representado por qualquer polímero que contenha na sua estrutura grupos funcionais uretano na sua cadeia (3, 19, 27).

Estes PU's são produzidos pela reação de poliadição do diisocianato com um polioliol ou com esteres poliglicólicos e alguns outros reagentes como: agentes de cura (extensores de cadeia), catalisadores e surfactantes (1, 19, 20, 21), possuem a capacidade de se unir por pontes de hidrogênio e dependendo do número de hidroxilas ( $-OH$ ) que possuem, podem ser classificados em: rígidos (quando o diisocianato reage com os poliglicóis), flexíveis (feitos de trióis de glicerol e óxido de propileno) e semirrígidos (quando existe um equilíbrio entre os componentes) (20, 21).

A Figura 2.6 mostra a maneira geral de formação deste tipo de células poliméricas. Na formação de espumas baseadas em termoplásticos sólidos ocorre a fusão do material (Figura 2.6(a)), passando para um estado fluido, com expansão seguida de resfriamento, solidificação e estabilização até formar a espuma. O mecanismo da constituição das espumas poliméricas compreende 3 fases (33, 34):

**I Nucleação ou Criação de bolha:** Ao longo da etapa de agitação se dá a combinação do ar com os elementos líquidos (Poliol e Isocianato) originando as bolhas de gás. Estas bolhas se formarão na interface líquido-sólido, no processo conhecido como nucleação. Sem a dissolução do ar a espuma não poderia ser criada. No decorrer do tempo e continuando

com o processo de agitação, a substância que antes era líquida torna-se densa (ou cremoso), em resposta à dissolução dos reagentes (33, 34).

**II Crescimento das bolhas:** O gás carbônico difunde-se em direção das bolhas formadas inicialmente (Figura 2.6(b)). Neste caso não ocorre criação nem formação de novas bolhas ao longo da expansão da espuma, o que determina que o número de células ao final seja idêntico ao número de núcleos criados inicialmente. Neste estágio, se dá a formação da *poliuréia*. Ocorre também a liberação de calor (processo exotérmico) e de gás carbônico (Figura 2.6(e), (f)) (33, 34).

**III Estabilidade da bolha:** Nesta fase, as bolhas que eram esféricas viram poliédricas, aumentam o seu tamanho e passam a tocar-se, neste ponto inicia a solidificação da matriz polimérica para manter a geometria da estrutura celular formada (Figura 2.6(g) e (h)) (33, 34).

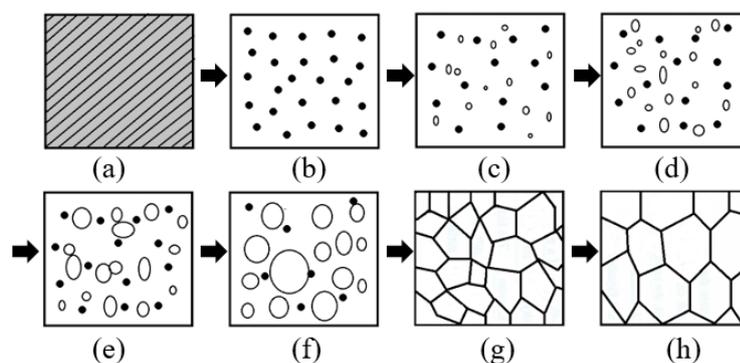


Figura 2.6: Esquema da microestrutura do mecanismo de mistura dos reagentes (a) e crescimento das estruturas celulares do polímero (os pontos pretos representam o gás que foi dissolvido e os círculos brancos as bolhas de ar em crescimento); (c), (d), (e), (f), (g) e (h) representam a transição da estrutura esférica para a poliédrica (33) [Adaptada].

### 2.1.3.1 Isocianatos

Os isocianatos pertencem ao grupo funcional do tipo:  $-N=C=O$  (nitrogênio, carbono e oxigênio) e estão representados pela fórmula geral  $R(N=C=O)_n$ , onde R corresponde aos radicais que podem ser dos grupos aromáticos, alifáticos ou cíclicos, e  $n$ , constitui a funcionalidade do isocianato e varia de 2 a 4 (de diisocianato a poliisocianatos), que reage com compostos que contêm átomos de hidrogênio ativo (poliol, água, extensores de cadeia, etc). Existem diferentes isocianatos no mercado como: 2,4-tolueno diisocianato

(TDI)/ 2,4-diisocianato de 1-metil-benzeno; 4,4'-difenil metano diisocianato (MDI)/1,1'-metileno bis (4-isocianato benzeno) e Naftaleno 1,5-diisocianato (NDI)/1,5 diisocianato naftaleno, entre outros (3, 19).

Nos PU's a maioria das reações dos isocianatos ocorre pela da adição da dupla ligação  $C = N$ . Um ponto central nucleofílico que possui o átomo de hidrogênio ativo atinge o carbono que apresenta deficiência de elétrons e ao átomo de hidrogênio ativo que é adicionado ao nitrogênio. Os grupos aceptores de elétrons, unidos ao grupamento NCO, elevam sua reatividade e os doadores a diminuem, e devido a isso, os isocianatos aromáticos tendem a ser mais reativos que os alifáticos. O impedimento estérico do grupo isocianato como do composto com hidrogênio ativo produz a redução da reatividade (3, 19, 27).

Na ciência dos PU's existem cinco reações fundamentais dos isocianatos: com os polióis (poliuretanos); com as aminas (poliuréias); com a água (formando poliuréia e liberando gás carbônico que é o agente de expansão essencial nas espumas de PU); com os grupos uretano e por último com a uréia gerando a criação de ligações cruzadas de alofanato e biureto, respectivamente, como mostrado na figura 2.7 (3, 19, 27).

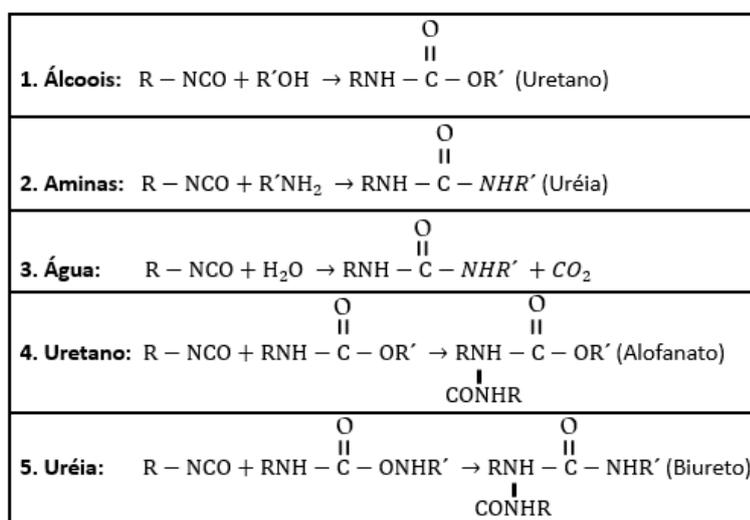


Figura 2.7: Principais reações dos isocianatos (19).

### 2.1.3.2 Polióis

O polioli é um produto polimérico (sintetizado a partir de hidrocarboretos), compreende uma variedade dos compostos, contendo grupos hidroxila, que reagem com os isocianatos para formar os PU's. Geralmente, os polióis que

geram as espumas flexíveis possuem um peso molecular que varia entre 1000 e 6000. Os de cadeia curta produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados nas espumas rígidas (3, 19).

Os polióis mais empregados são os poliéteres, derivados geralmente do poli(óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis (PPG's). Existem outros do tipo de poliéteres como por exemplo o poli(óxido de tetrametileno) glicol (PTMEG ou PTHF) usados em fibras e elastômeros de PU de alto desempenho; e os poliméricos, normalmente usados em espumas flexíveis de alta resiliência (HR) (3, 19, 27).

Por último estão os poliésteres alifáticos empregados em aplicações de alto desempenho; os polióis poliéster aromáticos utilizados em espumas rígidas; os polióis obtidos de óleos naturais; o polibutadieno líquido hidroxilado; etc. Em seguida, serão descritos alguns desses polióis (3, 19, 27).

- ▷ **Polipropilenos Glicóis (PPGs):** Os polioxipropilenos glicóis (PPGs) de diversos gêneros são os polióis mais usados no mercado para a produção dos PUs. São obtidos através da polimerização aniônica do óxido de propileno (PO) e pela copolimerização dos óxidos de propileno e etileno (EO) (3, 19).
- ▷ **Polióis poliméricos graftizados ou enxertados:** Polióis poliéteres com cargas orgânicas podem ser empregados para incrementar as propriedades resistência e espumas flexíveis. Existem três tipos: polióis poliméricos, polióis PHD e polióis PIPA. No caso dos polióis poliméricos são considerados fluidos viscosos, brancos, com teor de sólidos de até 45% empregados no processo de fabricação das espumas flexíveis, combinados com os polióis poliéter padrão, de maneira a obter um teor de sólidos de 5 a 15% (3, 19).
- ▷ **Polióis poliésteres:** É considerado como uns dos primeiros polióis utilizados no começo das pesquisas de PU, geralmente produzidos pela reação de policondensação de um diácido com um diol (19). Na indústria dos PU's têm-se alguns fundamentais de polioli poliéster: polióis poliéster alifáticos (poliadipatos) lineares ou ligeiramente ramificados; polióis poliésteres aromáticos de baixo peso molecular, usados em espumas rígidas (3, 19).
- ▷ **Polióis de óleos vegetais (NOPs) e outras fontes renováveis:** Na indústria global dos PU's a tendência é a pesquisa de elementos que provenham de fontes renováveis para produzir menos resíduos através da

inovação e uma abordagem sustentável. Neste contexto, os polióis não estão livres dessa busca, os óleos naturais de origem vegetal (também chamados NOP's) e os obtidos através de resíduos lignocelulósicos extraídos das plantas e até esterco, são ferramentas para mudar pelo menos um dos componentes. Os mais empregados na manufatura das PU's são: óleo de mamona, óleos vegetais poliinsaturados (óleo de soja, palma, colza, girassol, linhaça, mandioca, entre outros), óleos agrícolas empregados como inseticida, fungicida (óleo de maçã, laranja, soja e feijão, entre outras), dímeros de ácidos graxos (moléculas disfuncionais, ramificadas, não cristalinas, geralmente possuem 36 átomos de carbono) (3, 19, 28).

Estes óleos podem ser convertidos em polióis poliéster, pela reação de policondensação com os dióis de cadeia curta, e são empregados em espumas flexíveis, revestimentos e solados, e dotam os PU's de flexibilidade, entre outras) e por último temos os polióis obtidos de outra fonte renovável, como é o amido do milho (que passa por processos de fermentação e é convertido em glicose, acabando na forma de 1,3-propano diol que será policondensado, gerando o pó (trimetileno éter) que é um polioli poliéter que contem hidroxilas primárias (peso molecular 600- 2500), gerando PU's com elevada flexibilidade, resistência e dureza superior a outros PU's e é usado na indústria como espumas flexíveis e revestimento, entre outras). O polioli de origem vegetal causa uma mudança radical no setor industrial (3, 19, 28).

A Figura 2.8 apresenta um esquema simplificado da produção de EPU's rígidas ou flexíveis à base de produtos comerciais e de polióis de fontes renováveis como a lignina e óleos vegetais (32, 34).

### 2.1.3.3

#### **Agentes de expansão e catalíticos**

As PU's utilizam, além dos isocianatos, polióis, e demais aditivos, os agentes de expansão. Entre os mais empregados estão: água, que reage com os isocianatos formando segmentos rígidos de poliuréia e liberando gás carbônico; e os agentes de expansão auxiliares (AEA's), compostos com baixo ponto de ebulição volatilizados pelo calor desprendido durante as reações exotérmicas de formação dos PU's. Geralmente os AEA's são pré-misturados com o componente polioli. No caso, dos agentes catalíticos, são substâncias que aceleram a reação entre o polioli e o isocianato. Os tipos mais comuns de catalisadores incluem as enzimas, os catalisadores ácido-base e os catalisadores heterogê-

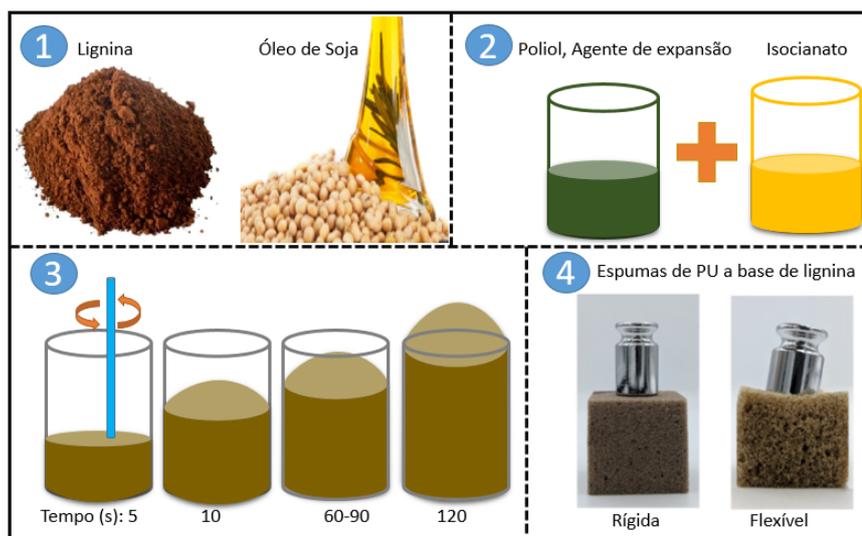


Figura 2.8: Esquema mostrando a produção de espuma de poliuretano rígida e flexível à base de poliol vegetal (33) [Adaptada].

neos (ou de superfície). Na produção de espumas de poliuretano se empregam geralmente catalizadores de aminas (terciárias) e estanho (3, 19, 28).

#### 2.1.4

##### Propriedades mecânicas à compressão das espumas

As propriedades mecânicas das espumas dependem principalmente de fatores como: a densidade, a estrutura celular e o processo de fabricação. A resistência à compressão das espumas rígidas é importante para a maioria das aplicações, porque permitem avaliar e prever os danos presentes nos materiais. Durante o teste à compressão a amostra é comprimida a uma deformação máxima geralmente de 10% e a tensão máxima suportada é determinada. Se o máximo da tensão de compressão é atingido antes desse valor de deformação, este será o valor considerado. Pesquisas mostram que este valor é bem próximo do valor máximo de deformação (1, 31, 34).

A Tabela 2.1 mostra os valores típicos da resistência mecânica de uma espuma rígida de poliuretano (PU)/polisocianurato (PIR), sob testes de compressão, dentre outras propriedades (1, 31, 34).

A espuma de célula aberta pode ser modelada como uma matriz cúbica de elementos de comprimento e seção transversal quadrada (Figura 2.9), a forma real das células nas espumas é complexa. Mas se elas se deformam e falham pelos mesmos mecanismos, suas propriedades podem ser entendidas usando argumentos dimensionais que omitem todas as constantes decorrentes da geometria específica da célula (1, 31, 34).

Tabela 2.1: Resistência mecânica de espuma PU (poliuretano)/PIR (poliisocianurato) (1, 31, 34)

Propriedades	Máximo	10% de deformação
<b>Resistência à compressão (<math>kPa</math>)</b>	-	-
Paralela à direção do crescimento da espuma	200	140 a 180
Perpendicular à direção do crescimento da espuma	120	130 a 180
<b>Resistência à tração (<math>kPa</math>)</b>		
Paralela à direção do crescimento	350	-
Perpendicular à direção do crescimento	250	-
<b>Resistência ao cisalhamento (<math>kPa</math>)</b>	160	-

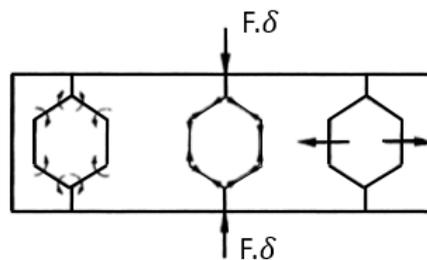


Figura 2.9: Mecanismos de deformação em a espuma de célula aberta - flexão da parede celular + deformação axial do poço celular + fluxo de fluido entre as células [Adaptada] (33).

As espumas de células fechadas são mais complexas. São feitas a partir de bordas líquidas, deixando apenas uma fina membrana, cada célula individual está ligada à parede do polímero, fechando por completo a célula (33).

Existem alguns polímeros e vidros que produzem espumas nas quais uma fração substancial do sólido está contida nas faces das células, que agora contribuem para a rigidez, e muitos materiais celulares naturais (como folhas) têm células fechadas com faces espessas das células (Figura 2.10) (31, 33).

No caso se a espuma de célula fechada for carregada, a curvatura das bordas da célula faz com que as faces da célula se estiquem (Figura 2.10). A direção do estiramento quando o carregamento é compressivo e de  $90^\circ$  em relação àquela quando o carregamento for por tração (31).

A magnitude para este carregamento depende da força  $F$  que faz com que a borda da célula se deforme um valor de  $\delta$ . Como a estrutura é linearmente

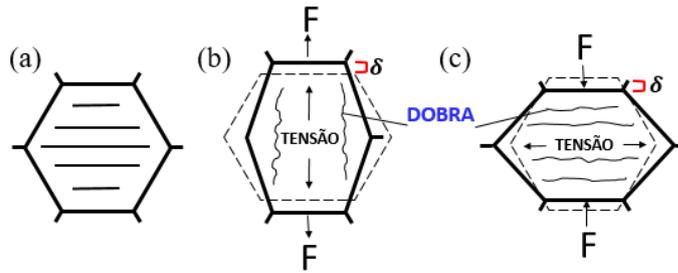


Figura 2.10: Alongamento das faces de uma espuma de células fechadas: (a) células original, (b) tração e (c) compressão [Adaptada] (31).

elástica, portanto, o *trabalho* ( $W = \frac{1}{2}F\delta$ ) é feito contra a força de restauração causada pela flexão da borda da célula e pelo alongamento da face (31).

A deformação nas espumas de células fechadas, ocorre quando as bordas das células dobram-se, estendem-se ou contraem-se, enquanto as membranas que formam a face celular se estendem, aumentando a contribuição da rigidez da parede celular axial para os módulos elásticos. Se as membranas não se romperem, a compressão do fluido celular que está preso nas células também aumenta a rigidez delas (1, 31, 34).

#### 2.1.4.1

##### Modos de falha para EPU's: Micro-mecânica

É fundamental ter claro os dados e informação sobre o processo de fabricação e o tipo de célula (aberta ou fechada) da espuma para estabelecer um modelo do material válido para a disposição e geometria das células. Algumas aplicações vão depender da técnica empregada para o processo de fabricação e do seu uso final, o que definirá a homogeneidade e regularidade que deve possuir a estrutura (31, 34). Gibson e Ashby (1988), abordaram o comportamento micro-mecânico de materiais celulares artificiais e naturais, mostrados na Tabela 2.2 (31).

Onde:  $\sigma_{el}^*$  é a tensão de falha elástica,  $E_s$  é o módulo elástico,  $\rho_s$  é a densidade do material base,  $\sigma_{ys}$  é a tensão de falha plástica,  $\sigma_{cr}^*$  é a tensão por esmagamento,  $\sigma_{fs}$  é a tensão de ruptura de uma aresta de uma célula em flexão,  $\phi$  é a fração volumétrica de material nas arestas de uma célula em relação à quantidade de material presente nas faces(1, 31, 34). No modelo micro-mecânico estudado não foram consideradas a torção e cisalhamento nas células como mecanismos de falha, devido à forma de paralelepípedo ou cubo das arestas das células (material isotrópico). As equações da Tabela 2.2, dependem

Tabela 2.2: Modelos micro-mecânicos desenvolvidos por Gibson e Ashby A (1988) para espumas de células abertas ou fechadas em compressão uniaxial (31, 34).

Célula	Mecanismo de Falha	Tensões de Falhas das espumas (*)
Aberta	Flambagem	$\frac{\sigma_{el}^*}{E_s} \approx 0,03 \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 \left(1 + \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{1/2}\right)^2$ (i)
	Formação de rótulas plásticas	$\frac{\sigma_{pl}^*}{\sigma_{ys}} \approx 0,23 \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2} \left(1 + \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{1/2}\right)^2$ (ii)
	Esmagamento frágil	$\frac{\sigma_{cr}^*}{\sigma_{fs}} \approx 0,65 \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2}$ (iii)
Fechada	Flambagem: Diferença de pressão	$\frac{\sigma_{el}^*}{E_s} \approx 0,03 \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 \left(1 + \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{1/2}\right)^2 + \frac{(p_{int}-p_{ext})}{E_s}(iv)$
	Alongamento plástico das faces	$\frac{\sigma_{pl}^*}{\sigma_{ys}} \approx 0,3 \left(\phi \frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2} + (1 - \phi) \frac{\rho}{\rho_s} + \frac{(p_{int}-p_{ext})}{\sigma_{ys}}(v)$
	Esmagamento frágil	$\frac{\sigma_{cr}^*}{\sigma_{fs}} \approx 0,65 \left(\phi \frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2} + (1 - \phi) \frac{\rho}{\rho_s}(vi)$

do material estudado. No caso das equações (iii) e (vi), são empregadas para materiais cerâmicos (1, 31, 34).

Na Figura 2.11, apresenta-se uma curva clássica de tensão em função da deformação para as estruturas celulares submetidas a testes de compressão, formada por três regiões (A, B, e C). Na região A observa-se o regime elástico, nesta região as arestas das células sofrem flexão elástica, e no momento de retirada a carga o material se recupera totalmente, nesta fase não há ruptura e nem deformação na célula. Na região B, conhecida como Platô (regime plástico), quando a carga mecânica aumenta as arestas sofrem colapso plástico e ocorre a maior absorção de energia própria desses materiais, neste ponto a espuma sofre uma deformação considerável sem incremento de tensão.

Por último, na região C, tem-se um aumento de tensão. Este processo ocorre de forma rápida e sem grande mudança de deformação, neste caso como as células foram deformadas, a espuma é comprimida e as células são compactadas (densificação). De acordo com o tipo de material, a geometria e o tipo de estrutura celular, as espumas respondem mecanicamente de diferentes maneiras à compressão nestas regiões (31, 33, 34).

## 2.2

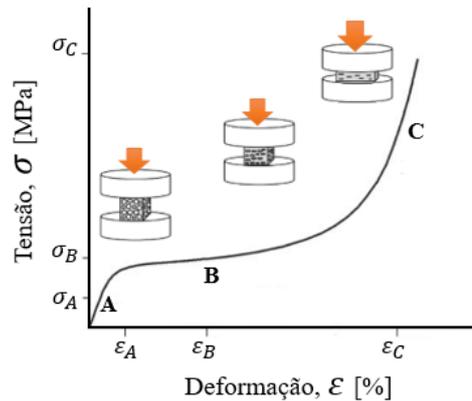


Figura 2.11: Curva típica tensão-deformação para materiais celulares submetidos a compressão (33, 34).

### Microtomografia computadorizada de Raios X

A  $\mu$ CT baseia-se na obtenção de imagens de projeção de raios X em diversos ângulos em volta de uma amostra, caso similar às radiografias. Através de um algoritmo matemático de reconstrução as projeções radiográficas são convertidas em um conjunto de seções ao longo do eixo de rotação da amostra. A partir dessas seções é possível então a visualização 3D do material (renderização) e a obtenção de planos de corte em qualquer direção que se queira (6). Desta maneira cada imagem 2D representa um corte transversal da amostra analisada. Permite a análise de centenas de seções microtomográficas e a visualização tridimensional interna das amostras, além de quantificações automatizadas de área e/ou volume. Na Figura 2.12 apresenta-se o esquema simplificado dos sistemas de  $\mu$ CT (6).

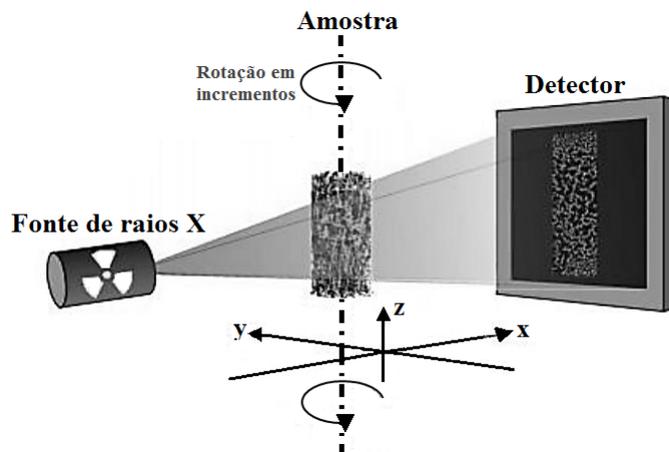


Figura 2.12: Esquema simplificado de um microtomógrafo (6).

Para uma boa compreensão das investigações em que estão envolvidos os raios X é importante estudar o conceito de atenuação. Neste contexto, tanto a radiografia convencional como a  $\mu$ CT, baseiam-se na equação de atenuação dos raios X, que estabelece que a intensidade da radiação medida por um detector é proporcional ao número de fótons presentes no feixe de radiação (6).

Esta intensidade diminui quando o feixe atravessa os materiais, antes de chegar ao detector. Ao passarem pela amostra, os raios x são atenuados em intensidades diferentes, em função dos coeficientes de atenuação linear das fases contidas na mesma. Os principais parâmetros que determinam o grau de absorção dos raios X, são o número atômico do material e a densidade (6).

No caso da  $\mu$ CT, a intensidade da radiação atenuada por um objeto é comparada com a intensidade original da radiação, proveniente da fonte de radiação. Desta forma, pode-se calcular a atenuação da radiação no caminho desde a fonte até o detector, atravessando o objeto. Considerando o caso de um objeto homogêneo e fonte monocromática, ou seja, de uma única energia da radiação, sabe-se que, experimentalmente, a intensidade da radiação varia da forma expressada na Equação (2-1) (6).

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2-1)$$

Onde,  $I$ , é a intensidade medida após ser atenuada pela amostra,  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente,  $\mu$  é o coeficiente de atenuação linear e  $x$  é a espessura da amostra (6).

Na maioria das aplicações da  $\mu$ CT, sejam elas na área de medicina, indústria ou de pesquisa, as fontes são policromáticas, ou seja, de energias que variam de 0 até um valor de energia máxima, e os objetos não são homogêneos, ou seja, possuem o coeficiente de atenuação variável (6).

A contribuição para a atenuação total resultante depende do valor local do coeficiente de atenuação. A soma dos trajetos percorridos é feita para cada pequeno incremento da espessura do material que compõem o objeto. Desta forma, o coeficiente de atenuação linear, depende da energia e do percurso percorrido pela radiação, por estar relacionado à atenuação da intensidade da radiação. O caminho percorrido, está relacionado às regiões de diferentes composições estruturais do objeto (6).

Esta técnica de  $\mu$ CT apresenta resolução da ordem de microns. Nestes sistemas, diferentes resoluções também podem ser alcançadas geometricamente,

como mostra a Figura 2.13, através da modificação das distâncias entre a amostra e a fonte de raios X (distância  $a$  na Figura 2.13) e entre a amostra e o detector (distância  $b$  na Figura 2.13), possibilitando trabalhar com diferentes ampliações (6).

Contudo, sendo a resolução inversamente proporcional à magnificação, existe um valor limite da magnificação onde a resolução não será comprometida. A relação entre a magnificação ( $M$ ) e as distâncias ( $a$ ) e ( $b$ ) é dada pela equação:  $M = (a + b)/b$ . A relação entre  $M$  e a resolução ( $R$ ) é dada pela relação  $R = k/M$ , onde  $k$  é o tamanho do pixel no detector (6).

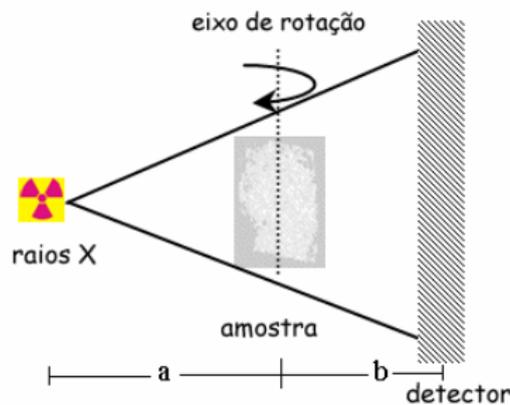


Figura 2.13: Esquema da geometria interna para um microtomógrafo: Magnificação e Resolução (6).

### 2.3 Digital Image Correlation - DIC

O método de *Correlação Digital de Imagem* (DIC) é largamente empregado para a medição de deformações (36, 37). Em termos gerais, O DIC é uma técnica óptica-numérica que mediante análises de imagens digitais dos objetos submetidos a carregamentos externos, mede os campos de deslocamentos. O campo de deslocamento é um mapa de deslocamentos na superfície de um objeto deformado, obtido por rastreamento de grupos de pixels, a partir de uma sequência de imagens adquiridas antes e após a deformação (36, 37, 38, 39).

Esta técnica emprega padrões de texturas, naturais ou artificiais, como portadores de informação. É necessário marcar a superfície a analisar com um padrão, como por exemplo, uma tinta clara, com pontos escuros aleatórios. A Figura 2.14, representa uma configuração típica de um sistema de aquisição de imagens para o DIC 2D (37).

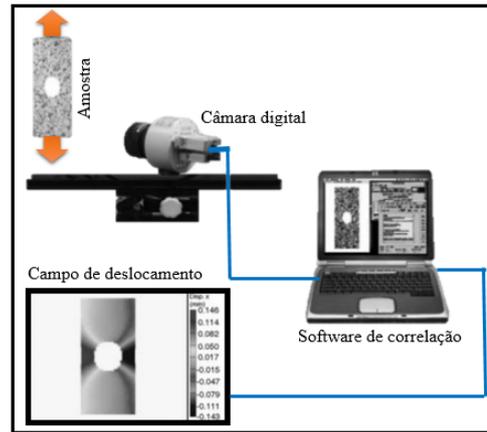


Figura 2.14: Sistema simples de aquisição das imagens para DIC 2D (4).

O objetivo é a comparação direta da superfície das duas imagens, uma obtida antes da deformação (imagem de referência ou IR), e outra obtida no estado deformado, (imagem deformada ou ID) como mostra a Figura 2.15. É possível identificar um subconjunto de pontos nos dois estados, inicial e deformado, como indicado no quadro vermelho da Figura 2.15 (36, 37, 38, 39). Para levar este processo na imagem digital, a área de interesse deve ser selecionada e junto aos pequenos subconjuntos (*subsets* ou janelas de correlação), estes *subsets* são representados por uma região pequena dentro de uma grande região, são definidos na imagem de referência e através da ajuda de um algoritmo numérico são mapeados esses pequenos deslocamentos na imagem deformada.

O quadro azul da Figura 2.16 na imagem de referência, representa a seção selecionada para este mapeamento e o quadro vermelho representa o subconjunto de pixels a correlacionar.

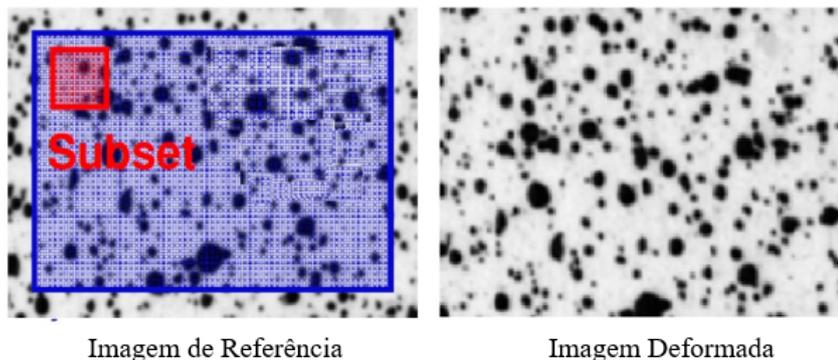


Figura 2.15: Comparação das duas imagens a de referência e a deformada (37).

Quando os deslocamentos dos subconjuntos, entre as imagens sequenciais,

forem muito pequenos, considera-se que as posições cartesianas destes foram mantidas. O padrão de deformação é detectado pela comparação de imagens consecutivas, capturadas pela câmara digital que se mantém numa posição fixa com o seu eixo orientado de forma perpendicular ao plano da superfície da amostra (38, 39).

Este mapeamento é feito através da função de correlação (Figura 2.17), e o grau de similaridade das imagens é determinado pelo máximo valor dessa correlação. O quadro vermelho da imagem de referência representa o subconjunto de pixels a correlacionar. Os quadros vermelhos da imagem deformada representam as possíveis correlações, mas o quadro amarelo simboliza a posição de melhor correlação encontrada (36, 37, 38, 39).

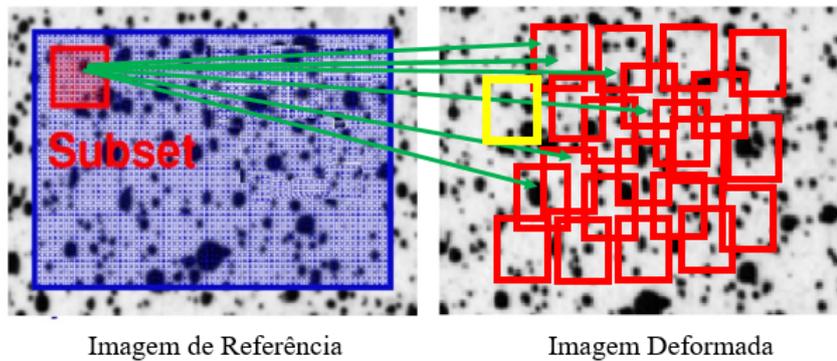


Figura 2.16: Representação do subconjunto de pixels selecionado nas imagens de referência e a deformada (36, 37, 38, 39).

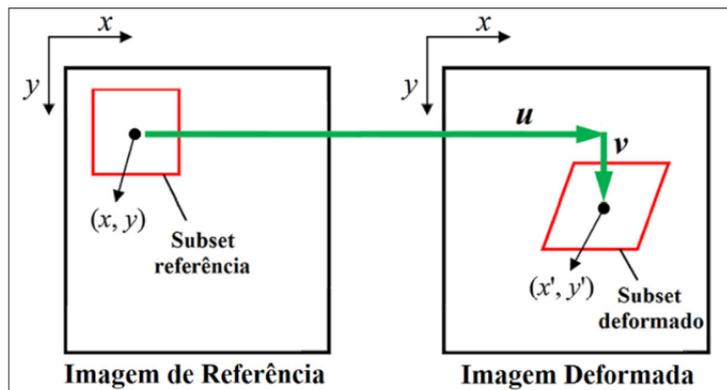


Figura 2.17: Representação das duas imagens digitais sucessivas de uma área de interesse e os respectivos subconjuntos de pixels, indicando padrões a serem observados: (a) de referência e (b) deformada. Os quadros vermelhos das imagens representam os subconjuntos de pixels selecionados para a correlação (36, 37).

## 2.4

### Digital Volume Correlation - DVC

A correlação digital de volume ou DVC (*Digital Volume Correlation*) é usada para análise de correlação de dados volumétricos de uma imagem, normalmente adquirida por  $\mu$ CT. Esta técnica é usada para determinar a deformação estrutural tridimensional do objeto analisado. Os cálculos são baseados em dois conjuntos de dados volumétricos coletados do objeto antes e depois da deformação (40).

A imagem original é dividida em subvolumes ou janelas de correlação. Cada subvolume contém padrões tridimensionais distribuídos aleatoriamente (análogos às manchas no caso 2D). Dentro desses subvolumes, é calculado o deslocamento tridimensional, encontrando a posição e a orientação do mesmo padrão de características no volume deformado. Repetindo o procedimento para todo o volume, obtêm-se o campo de deformação tridimensional completo (40).

A análise de deformação 3D pelo uso de DVC foi proposta pela primeira vez por Bay e colaboradores por volta de 1999 (40), para o estudo de cálculos de deformação em tecido ósseo trabecular exposto a uma carga de compressão uniaxial. Desde essa época a técnica tem sido desenvolvida, para pesquisas que se fundamentam no mesmo tipo de estrutura óssea (40).

Recentemente, este método foi comparado com a análise de elementos finitos. Portanto, a estrutura analítica 3D agora pode ser complementada com resultados experimentais totalmente comparáveis, o que gera uma melhor compreensão, especialmente nas regiões não homogêneas, onde é difícil prever o comportamento do material usando ferramentas de simulação (40).

#### 2.4.1

##### O algoritmo DVC

Para entender o contexto serão analisados pela técnica DVC dois conjuntos de dados volumétricos,  $V_1$  e  $V_2$ , que descrevem a estrutura não homogênea 3D de um objeto antes e depois da ser deformados respectivamente. Em geral, na região de interesse, (ROI - Region of Interest ou VOI - Volume of Interest), um subvolume na forma de cubo é distorcido.

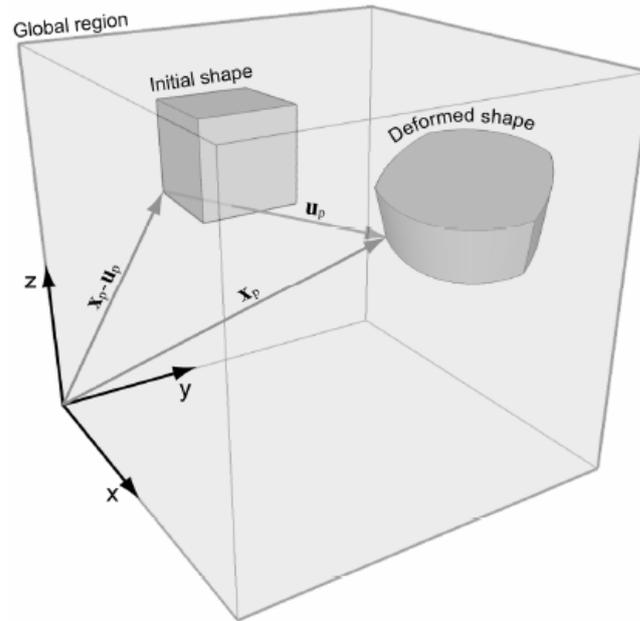


Figura 2.18: Seleção do VOI os vetores de posição do cubo inicial e do deformado são  $x_p - u_p$  e  $x_{p'}$  respectivamente. O deslocamento local da caixa devido à deformação é indicado por  $u_{p'}$  (40).

O processo de deformação é descrito em relação ao estado deformado, em outras palavras, uma descrição Euleriana, que consiste em definir uma seção ou um volume de controle no espaço e considerar todas as partículas que passem por esse local (estuda-se o que ocorre dentro daquele volume de controle), que possibilita dividir o volume em um conjunto de subvolumes (Figura 2.18) (40). Se não ocorre deformação no objeto analisado, todo subvolume  $S_2$  no volume deformado será uma cópia exata do subvolume correspondente no volume de referência  $S_1$ . No entanto, devido à deformação do objeto, a estrutura em cada subvolume  $S_2$  deformado será distorcida em uma forma geral e afastada de sua posição original. A janela de correlação do objeto a ser analisado tem um volume de  $MxNxP$  voxels (Figura 2.18).

#### 2.4.1.1

##### Mapeamento de resultados

A deformação no subvolume, em termos gerais, fornecerá um conjunto local de deformações dentro de um corpo maior. A Figura 2.19 mostra um esquema da análise em um único subvolume. A Figura 2.19(a) mostra o deslocamento  $u(x)$  no ponto  $x$  estabelecido pelo vetor representado pela seta vermelha e a deformação do corpo é analisada em escala local em subvolumes individuais. Na Figura 2.19(b) é estudado o deslocamento replicado para todos

o os subvolumes restantes. Pela sobreposição dos subvolumes, o deslocamento de  $x$  é analisado em subvolumes diferentes (40).

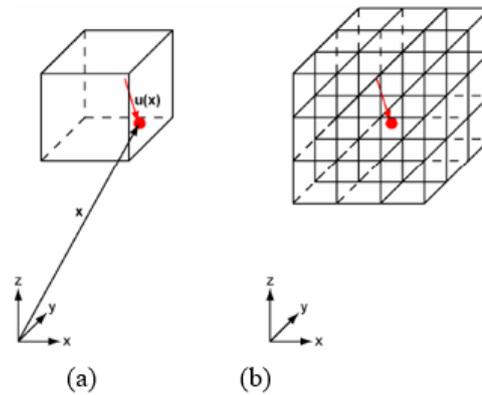


Figura 2.19: Análise de um único subvolume (a) O ponto  $x$  experimenta o deslocamento  $u(x)$  e (b) Análise do deslocamento para todos os subvolumes (40).

A distância entre os centros de dois subvolumes vizinhos é dada pela metade da dimensão do subvolume,  $M/2$ ,  $N/2$  e  $P/2$  para as direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente. Sendo assim, cada localização dentro do objeto analisado pode ser representada por 8 cubos (Figura 2.20) que correspondem a uma ampliação do conjunto de subvolumes do aglomerado observado na Figura 2.19(b) (40). Como maneira de garantir a continuidade entre os diferentes conjuntos de deformações, geralmente é usada uma aproximação (Abordagem *Sjödahl* e *Oreb*), que consiste na consideração do centro de massa das diferentes contribuições, e é obtido o deslocamento em cada ponto como a média ponderada dos deslocamentos dos subvolumes contribuintes, representados por vetores (setas vermelhas). O peso de cada ponto depende do valor de correlação para esse subvolume, bem como da distância local do centro do subvolume (setas pretas) (40).

#### 2.4.1.2 Cálculo das deformações 3D

Para calcular a deformação é preciso determinar o chamado tensor de deformação de Almansi's.  $u_\alpha$  é a expressão geral para os componentes de deslocamento, e  $\alpha$  pode assumir valores 1, 2 e 3 e onde os componentes  $u_1$ ,  $u_2$  e  $u_3$  correspondem a  $u$ ,  $v$  e  $w$ , representado na seguinte equação (40, 41, 42):

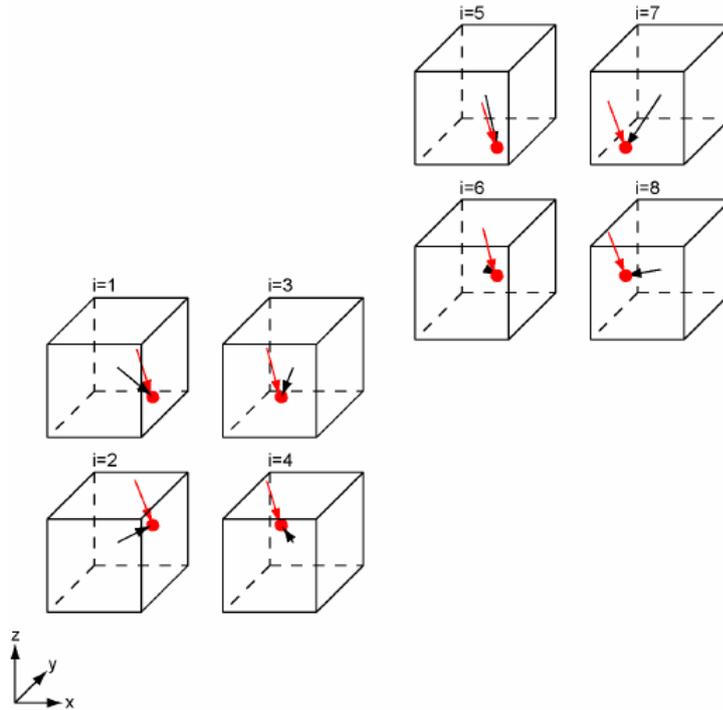


Figura 2.20: Deslocamento nos pontos através da média ponderada dos deslocamentos dos subvolumes contribuintes (40).

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} [(\partial u_j / \partial x_i) + (\partial u_i / \partial x_j) - (\partial u_\alpha / \partial x_j) (\partial u_\alpha / \partial x_i)] \quad (2-2)$$

Portanto, tem-se uma descrição completa para o tensor de deformação, que pode ser apresentado em forma de matriz para cada ponto do volume (equação (2-3)) (40, 41, 42):

$$\varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \quad (2-3)$$

O tensor de deformação é simétrico,  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xy}$ , o que permite uma formulação de deformação principal, de maneira a formular esse tensor de deformação como um conjunto ortogonal de vetores próprios. Esses vetores indicam as orientações em que se tem componentes de deformação normais (sem tensão de cisalhamento) e, portanto, são descritas deformações de tensão e compressão puras. As principais deformações são os autovalores do tensor de deformação, e se denotarmos as principais deformações como  $e_1$ ,  $e_2$  e  $e_3$  tem-se (Equação (2-4)) (40, 41, 42):

$$\varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & e_2 & 0 \\ 0 & 0 & e_3 \end{vmatrix} \quad (2-4)$$

Onde  $e_1$ ,  $e_2$  e  $e_3$  são dados pelas raízes da função determinante. E  $e_1$  e  $e_3$  são as tensões principais mínima e máxima, respectivamente (40, 41, 42).

Para completar todos os componentes de deformação, é necessário calcular os gradientes de deformação em todo o objeto analisado. A forma de obter essa informação é diferenciar numericamente os componentes da deformação, o que envolve a escolha de um comprimento apropriado da amostra analisada, que garanta a precisão e a resolução da estimativa (40, 41, 42).

Essa diferenciação geralmente pode ser feita de duas maneiras: Medindo os campos de deslocamento global ou medindo os deslocamentos no nível dos subvolumes, usando um procedimento de mapeamento (40, 41, 42).

#### 2.4.2

#### **Análise microestrutural e físico-química de EPU's**

A estrutura celular e morfologia das espumas de PU são caracterizadas geralmente por microscopia, como microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV), dentre outros. Já a estabilidade térmica das espumas pode ser caracterizada por análise termogravimétrica (TGA) (40, 41, 42).

Para o desempenho de espumas rígidas são geralmente avaliadas propriedades como densidade, resistência à compressão, condutividade térmica, conteúdo de células fechadas e estabilidade dimensional; enquanto para espumas flexíveis são testadas propriedades como densidade, resistência à tração, resiliência, compressão, entre outras (40, 41, 42).

Bay, B. K. (1999), foi o pioneiro no emprego das técnicas de  $\mu$ CT e DVC em conjunto, uma vez que havia muitas dificuldades de caracterização de certos materiais de estrutura complexa. Por exemplo, amostras que apresentavam superfícies irregulares ou sólidos celulares, entre outros, ao serem analisados por DIC, era necessário expor o material à tinta o que não gerava um bom contraste. Ele iniciou os estudos pela correlação de textura, que consistia em um método para a medição de distribuições detalhadas de deformações no osso trabecular (1995) e a nível tridimensional em 1999 (41, 42).

Foi nesta época que a tecnologia  $\mu$ CT estava se tornando disponível para os cientistas, com resoluções da ordem de dezenas de micrômetros,

convertendo-se em uma excelente alternativa para estruturas complexas. Em conjunto, estas duas ferramentas (DVC e  $\mu$ CT) criaram uma boa alternativa para a compreensão das texturas e para mapear os deslocamentos presentes em pequenas regiões das imagens analisadas, como as de osso trabecular, onde se comparou a imagem de referência com as imagens obtidas durante o processo de deformação (41, 42).

Posteriormente, E. Verhulp, B. Van Rietbergen e R. Huiskes (2004), empregaram a técnica DVC como uma solução para a análise de uma espuma de alumínio de células abertas, que apresenta uma estrutura muito parecida ao osso trabecular (43). Para esta análise empregaram um método de *tetraedronização* para preencher a estrutura sólida com tetraedros, onde os deslocamentos são calculados nos nós de cada tetraedro, e estes dados são convertidos em um tensor de deformação no centro de cada tetraedro. Posteriormente um ajuste de mínimos quadrados, possibilitou calcular e visualizar as cepas locais nas deformações nas imagens do tecido (43).

A Figura 2.21 representa as partes renderizadas e analisadas das amostras de espumas de alumínio antes e depois da deformação aplicada (no quadro branco a parte da imagem selecionada para a correlação de imagens) e o resultado final obtido para a haste analisada (43).

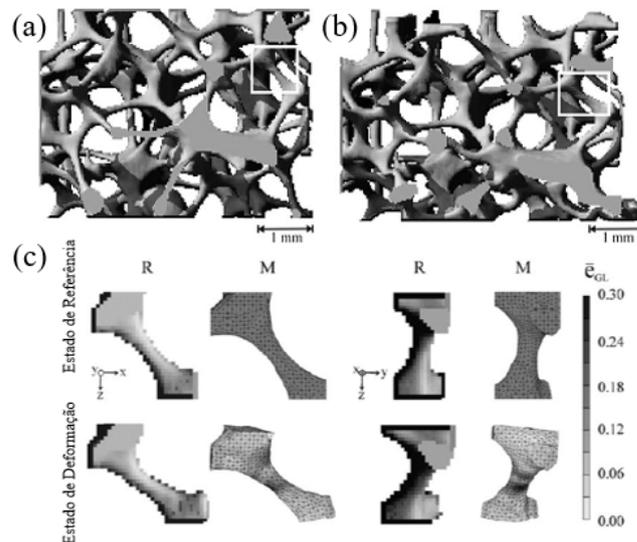


Figura 2.21: Partes renderizadas da primeira amostra de espuma de alumínio (a) antes, (b) depois da deformação aplicada e (c) representa a tensão nas malhas deformadas [Adaptada] (43).

Estas técnicas deram bons resultados, mas têm algumas limitações quanto a certos processos biológicos e mecânicos como por exemplo escoamento do tecido ósseo. É possível melhorar a precisão das medidas, aumentando o

subvolume mas isso compromete a resolução no mapa de deformações. Mas com o aumento da resolução é possível revelar os processos ocorridos na superfície e no volume da espuma (43) Matthew, D. *and all* (2004), analisaram imagens de EPUts para criar modelos 3D computadorizados das amostras. Foram detectadas e medidas em 6 amostras de espuma 376 células e apenas 55% das janelas eram pentagonais. A análise mostrou que estas espumas podem ter não só tamanhos de células polidispersas e diversos contornos de células e janelas (44).

A Figura 2.22(a) mostra a imagem resultante da renderização do volume da espuma. A amostra estudada possuiu um maior tamanho e conteve cerca de 100 células (44).

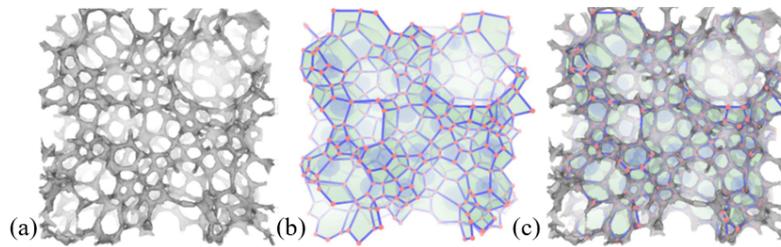


Figura 2.22: Imagens de uma das espumas analisadas: (a) Renderização de superfície da amostra de espuma, (b) Modelo do resultado da aplicação do algoritmo de refinamento e (c) Comparação visual de (a) e (b) [Adaptada] (44).

A Figura 2.22(b) representou a etapa de refinamento do volume, os voxels escuros são removidos sucessivamente da estrutura espessa da espuma até ficar apenas o conjunto de linhas centrais pertencentes ao suporte, este refinamento garantiu que o esqueleto resultante mantivesse a conectividade da amostra original (Figura 2.22(c)). No caso, tem-se presente o ruído e alguns vértices espessos fazendo com que alguns artefatos apareçam ao final (Figura 2.22(c)) (44).

Novamente Bay (2008), analisou e comparou o estudo feito para a resposta à compressão de blocos de espuma de alumínio de dois tipos de porosidade: uma aberta estudada em *Duocel, ERG Materials e Aerospace Corporation, Oakland, Califórnia* (Figura 2.23(a)) e outra fechada analisada em (*Alporas, Shinko Wire Company, Osaka, Japão* (Figura 2.23(b)) (41, 42).

Estas amostras tinham forma cilíndrica com diâmetro aproximado de 40mm e altura de 30mm. O indentador comprimiu a superfície cerca de 3mm, em incrementos de 1mm, e foram obtidas imagens em cada estágio de deformação. Os resultados obtidos pela técnica DVC revelaram comportamentos

significativamente diferentes do esperado. Na Figura 2.23 é mostrado este resultado. No caso da espuma de célula fechada (Figura 2.23(c)) compactou-se nas camadas superficiais, com uma zona de falha que se propagou pela amostra a medida que o carregamento era aplicado. No entanto, a de célula aberta (Figura 2.23(d)), apresentou uma falha típica de um material denso, apresentando com uma região muito profunda e um volume de poros menor (42).

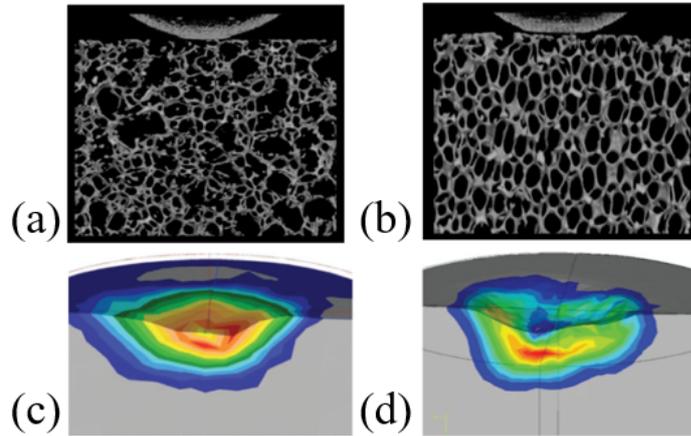


Figura 2.23: Imagens resultantes da renderização pela técnica de  $\mu$ CT para o experimento nas células: (a) fechada e (b) aberta [Adaptada]. Padrões mínimos de deformação principal (faixa: 0 a 30%) em resposta à compressão de um indentador esférico em espuma de alumínio: (c) célula fechada e (d) célula aberta [Adaptada] (42).

A Figura 2.24 mostra a renderização feita para a amostra de célula aberta antes e após de sofrer a compressão ocasionada pelo indentador, onde é possível identificar uma região dobrada profundamente (centro do círculo vermelho) (42).

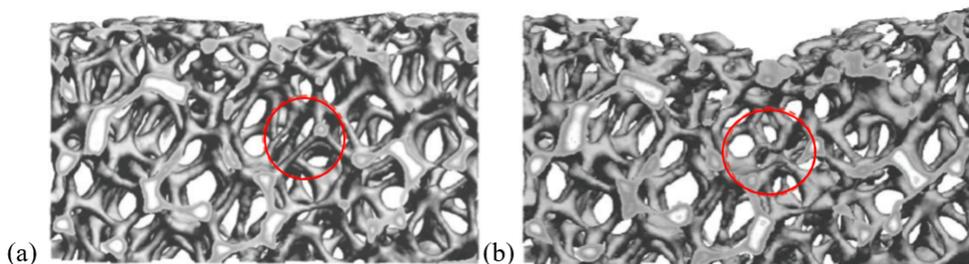


Figura 2.24: Renderização obtida a partir dos dados da  $\mu$ CT da região abaixo do indentador, (a) antes e (b) depois da compactação da amostra [Adaptada] (42).

Sadek, E. e Fouad, NA. (2013), trabalharam na simulação e otimização da resposta estrutural do poliestireno sob compressão, através do estudo da

microestrutura e das propriedades mecânicas e para este estudo o material foi analisado empregando a técnica de  $\mu$ CT (45).

Os resultados foram empregados para desenvolver modelos de elementos finitos. Esta simulação foi executada com a tecnologia de nanoindentação para estudar as propriedades mecânicas do material em diferentes direções de carregamento. A Figura 2.25(a) mostra um corte transversal extraído do volume original da amostra sem segmentação e filtragem, com o ruído decorrente da absorção de raios x dos poros do poliestireno. A Figura 2.25(b) mostra a aplicação do filtro de suavização *non-linear diffusion filter* e a Figura 2.25(c) apresenta a segmentação aplicando o método de *threshold*, na segmentação é possível que ocorra perda de alguns detalhes da estrutura interna da espuma (45).

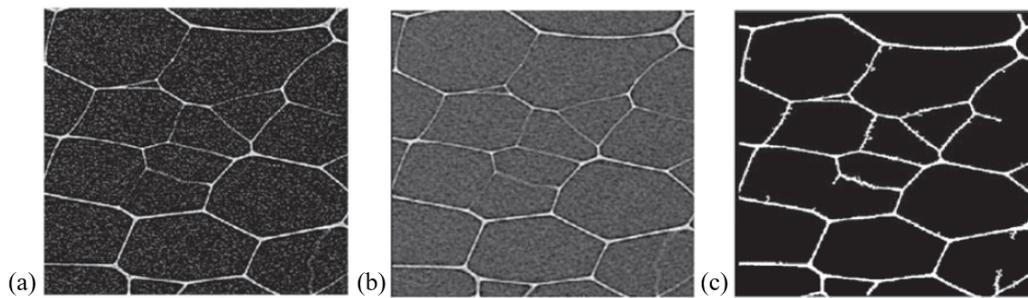


Figura 2.25: Pré-Processamento das imagens: (a) imagem original (b) após a filtragem *non-linear diffusion filter* e (c) Resultado da binarização [Adaptada] (45).

O material analisado apresentou um bom comportamento mecânico sob compressão. A maior resistência à compressão foi obtida na direção perpendicular à camada que a análise da estrutura celular obtida pela  $\mu$ CT confirmou. O material estudado apresentou células anisotrópicas o que resultou em uma elevada resistência à compressão (46).

Pavel, F. e colaboradores (2017), empregaram a  $\mu$ CT para estudar e verificar a influência da morfologia e da composição do gás celular no comportamento térmico das espumas de poliuretano (EPU) usando um modelo matemático. Estudaram a morfologia de 9 espumas usinadas em cilindros com receitas diferentes e desenvolveram o modelo multiescala para a sua caracterização (46).

A Figura 2.26 representa as imagens obtidas pela  $\mu$ CT representando um corte transversal (a) e a morfologia tridimensional da espuma (b), com

resolução de até 500nm, tamanho de voxel de  $2\mu\text{m}$ , o que permitiu observar em detalhe aproximadamente 75 células completas (46).

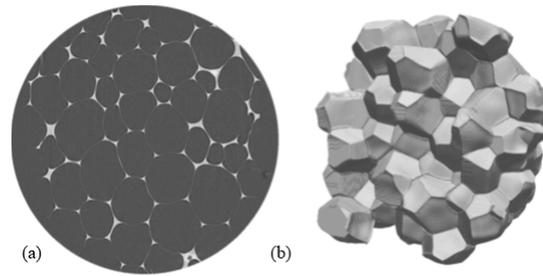


Figura 2.26: Imagens obtidas por  $\mu\text{CT}$ : (a) uma fatia representativa de um corte transversal da amostra e (b) vista 3D da amostra (Espuma1–3) onde são visualizadas as 75 células contabilizadas (46).

A porosidade determinada pela tomografia geralmente é subvalorizada para espumas deste tipo devido à resolução limitada. Portanto, usaram a porosidade obtida a partir da densidade da espuma calculada pela Equação (2-5) (46):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \quad (2-5)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade da espuma,  $\rho_f$  representa a densidade das espumas calculada de acordo com a norma DIN EN ISO 845,  $\rho_p$  representa a densidade do polímero, que tem um valor de  $1100\text{kg}/\text{m}^3$  para PU (46). A metodologia apresentada por eles previu as propriedades de isolamento térmico das espumas estudadas. O estudo permitiu demonstrar a influência da morfologia da espuma e da composição do gás celular nas propriedades de isolamento térmico nas espumas e encontrar as diferenças entre as EPU's e espumas de poliestireno (EPS) (46).

S. Pérez-Tamarita e colaboradores (2018), apresentaram uma caracterização detalhada da estrutura celular de dois tipos de espumas poliméricas (espumas de poliuretano rígido e espumas de polietileno de baixa densidade reticuladas). Realizando uma análise  $\mu\text{CT}$  em várias escalas, identificaram a distribuição de tamanhos das células, e o fator de anisotropia, com um tamanho de voxel de  $5\mu\text{m}$ . Além disso, empregaram conjuntos de dados de tomografia por raios X de síncrotron com um tamanho de voxel de  $0,4\mu\text{m}$  para caracterizar a fração de massa nas hastes e a espessura das diferentes entidades do sólido: paredes e suportes (bordas de platô ou plateau). O método desenvolvido

permite obter um bom resultado na classificação das duas partes (paredes e bordas de plateau) (47).

A Figura 2.27 representa fatias tomográficas representativas das espumas rígidas de PU-2 e espumas reticuladas (LDPE-4), (a) e (b) respectivamente.

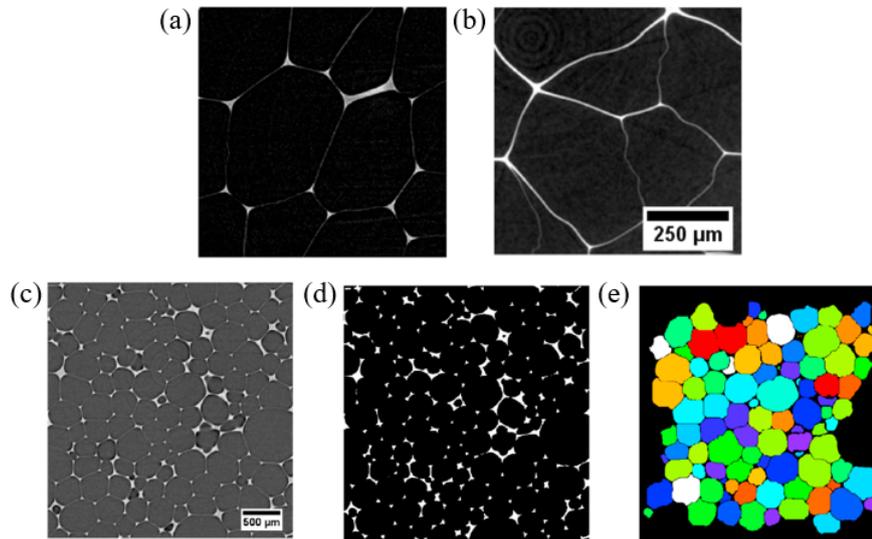


Figura 2.27: Representação tomográfica e análise das imagens: (a) espuma rígida; (b) espuma reticulada, processamento mostrado para a amostra PU-2; (c) aplicação do filtro (d) binarização sem paredes celulares não resolvidas e (d) identificação final de células individuais com células de borda removidas [Adaptada] (47).

A análise quantitativa dos dados foi realizada usando o pacote *Octopus Analysis* para a amostra PU-2. A Figura 2.27 mostra as várias etapas da análise no software para as duas amostras estudadas. A primeira representa a eliminação do ruído (aplicação do filtro), a segunda a binarização (remoção de pixels isolados, identificação de células e separação de células) e, finalmente, o resultado quantitativo de cada célula e suas vizinhanças, onde pode-se observar que as células que estavam incompletas e que tocavam o limite do volume analisado foram suprimidas (47).

A Figura 2.28 mostra o diagrama do procedimento para análise dos volumes tomográficos de alta resolução obtidas no síncrotron, para os quais o método empregado para a análise foi diferente. Neste caso, subvolumes de  $650 \mu\text{m}^3$  voxels foram analisados para cada amostra após a aplicação do filtro *3D median* de 1 pixel de raio (Figura 2.28(a)) e minuciosamente binarizados, escolhendo um parâmetro que manteve completas as paredes celulares (Figura 2.28(b)). As Figuras 2.28(c) e (d) mostram o resultado da aplicação do procedimento de transformada da distância euclidiana, que

determinou a distribuição da espessura da fase sólida, a separação das paredes e das bordas de Plateau, no caso de (d) mostrado em vermelho (47).

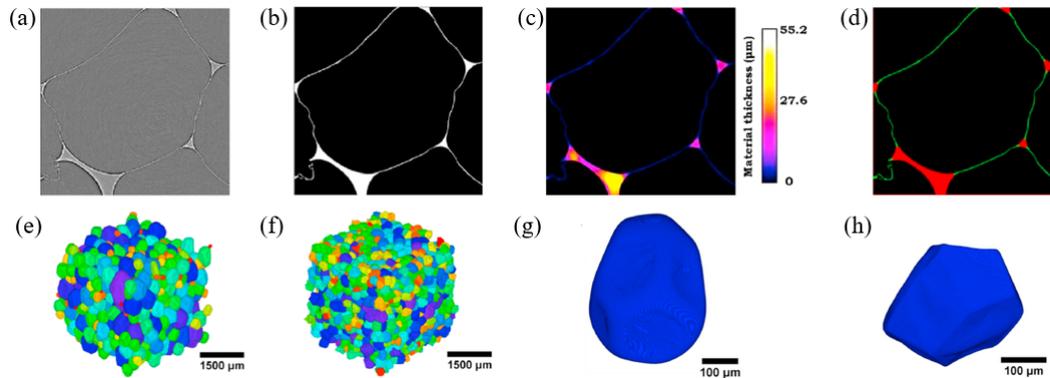


Figura 2.28: Representação tomográfica e análise no software: (a) Fatia filtrada da PU-2, (b) Fatia binarizada da PU-2, (c) espessura local 3D com barra de escala da PU-2, (d) separação final entre as paredes das células (verdes) e bordas de plateau (vermelho) da PU-2; renderizações  $\mu$ CT para (e) PU-2 e (f) LDPE-4; resolução por síncrotron para uma célula (g) PU-2 e (h) LDPE-4 [Adaptada] (47).

A estrutura celular das espumas estudadas também é apresentada. No caso das células das espumas de PU ligeiramente orientadas na direção Z (Figura 2.28(e)), enquanto as espumas de LDPE mostram células quase isotrópicas (Figura 2.28(f)). As Figuras 2.28(g) e (h) apresentam, respectivamente, o modelo das células das espumas de PU poliédricas de aresta arredondada, e de LDPE, formadas por células poliédricas de aresta aguda, respectivamente (47).

Quanto às aplicações, estas estruturas são produzidas em massa em diferentes ramos da indústria: construção civil, naval, automobilística, aeronáutica. Também são empregadas na fabricação de materiais compósitos do tipo sanduíche onde o núcleo é de EPU, estão sendo empregados de maneira especial na indústria aeroespacial com a inclusão destas estruturas para o desenvolvimento de pás de rotor de helicóptero, bicos de aeronave, painéis de asas de aviões, dutos de ar e pisos de compartimento de cargas (50, 51).

No caso, na indústria militar, tem-se a construção de mísseis e veículos espaciais, além de superfícies de controle, antenas, tanques e contêineres. No setor da construção civil em vigas, lajes, mezaninos, passarelas, portas, formas, divisórias, paredes, pisos e abrigos pré-fabricados. Os elementos estruturais na indústria automobilística estão exigindo cada vez mais a redução de peso sem diminuição da resistência mecânica e a estrutura sanduíche tem sido

uma alternativa ótima para esse fim, entre outros casos. Devido às inúmeras vantagens do poliuretano como um material altamente resistente, o que torna o estudo de sua estrutura celular fundamental para essas aplicações (50, 51).

Em conclusão, o uso de imagens geradas pela técnica de  $\mu$ CT permite a obtenção e visualização de imagens que possibilitam a caracterização das mesmas, de maneira especial no caso de estruturas com morfologia muito complexa. Juntamente com a DVC podem ser ferramentas eficientes para a análise da deformação após a aplicação de um esforço mecânico em qualquer material. Desta forma, é possível correlacionar a resposta mecânica com alterações microestruturais e entender de maneira tridimensional como e onde ocorre uma falha do material (48, 49).

### 3 Materiais e métodos

Neste capítulo é abordado o desenvolvimento experimental, representado em três fases a saber: primeiro é feita a descrição das amostras; segundo, a obtenção das imagens através da técnica de  $\mu$ CT, seguido do ensaio mecânico realizado com a respectiva descrição do equipamento; por último apresenta-se o processamento e análise de imagens empregando a segmentação por *Watersheds* (bacia hidrográfica) e da deformação através da técnica de DVC.

#### 3.1 Metodologia de Trabalho

Nesta pesquisa analisou-se EPU's fornecidas ao DEQM pela Universidade Federal de Viçosa (Minas Gerais - Brasil) pelas técnicas de  $\mu$ CT e DVC. O fluxograma da Figura 3.1 descreve esta estrutura partindo da obtenção dos Corpos de Prova (CP's), seguindo com a caracterização pelas técnicas.

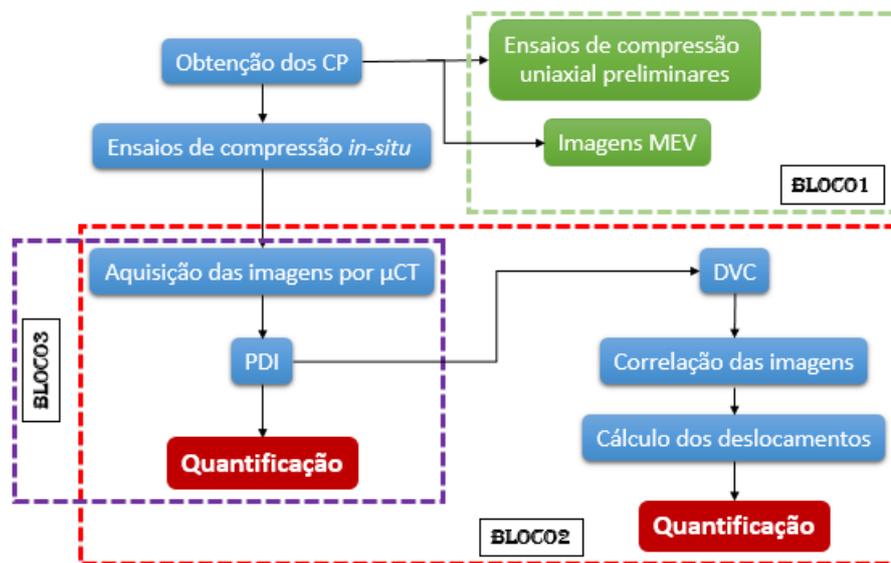


Figura 3.1: Fluxograma que descreve a morfologia de trabalho.

Para uma melhor compreensão desta metodologia experimental é necessário entender a sequência do procedimento. Portanto, esta foi dividida em 2 etapas. Na primeira etapa foram realizados ensaios de compressão preliminares com um grupo de amostras, com a intenção de determinar a resposta a compressão típica dos CP's. Na segunda etapa um subgrupo de amostras com maiores limites de compressão foram tomografadas e ensaiadas *in situ* em

diferentes equipamentos. Além disso, foram obtidas imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para identificação da morfologia das espumas.

### 3.2

#### Produção das Espumas de PU

Os componentes usados na preparação das espumas de PU contêm o poli-ol de origem vegetal (biopoliol). As EPU's utilizadas neste estudo foram produzidas em 2019 entre os meses de maio e agosto. Os biopolióis foram obtidos por liquefação de amostras de folhas de bananeira e pseudocaules (composto A). Os resíduos de banana foram coletados no campus da Universidade Federal de Viçosa Campus Florestal localizado no estado de Florestal em Minas Gerais, Brasil. As amostras foram secas a 105 °C em estufa até peso constante. Em seguida, a biomassa é cortada em um moinho de faca para obter fibras de 0,5 mm de comprimento para uso futuro (Figura 3.2) (52, 53).

O glicerol bruto utilizado como solvente de liquefação, foi gentilmente cedido pela Petrobrás (Usina Darcy Ribeiro - Montes Claros - MG, Brasil) conforme recebido. O ácido sulfúrico (Synth) foi utilizado como catalisador para esta reação. Os reagentes utilizados para determinar o índice de hidroxila dos polióis produzidos foram 1,4-dioxano (Synth), imidazol (Synth), anidrido ftálico (Synth) e hidróxido de sódio (Synth) (52, 53).

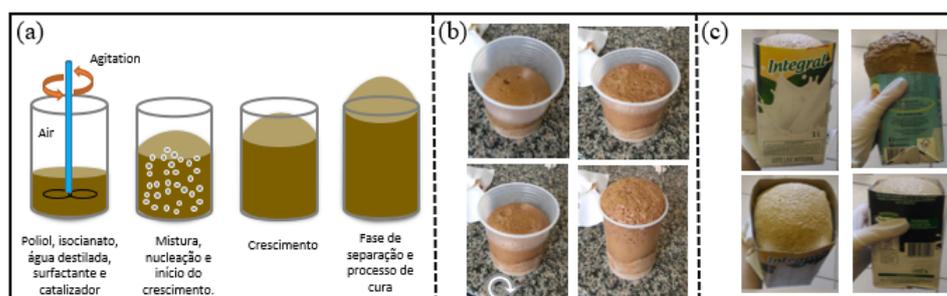


Figura 3.2: Processo de produção das espumas: (a) Simulação passo a passo do processo, (b) visualização real e (c) como recebidas.

As espumas de poliuretano foram sintetizadas pelo método de batelada, pela mistura de biopoliol (dos resíduos da produção de banana), isocianato (Desmodur 44 V 20 da Bayer), surfactante (Tegostab 8460 fornecido pela Evonik), catalisador (Kosmos 19 comercializado pela Evonik) e agente de expansão (água destilada) utilizando um agitador mecânico, modelo Fisatom 713 D, até a completa homogeneização do sistema e a mistura permaneceu sob agitação por 10 seg. (52, 53).

A formulação foi mantida em um molde para o crescimento da espuma de polímero, e o molde foi mantido fechado por 24 horas à temperatura ambiente para realizar a cura. Estas amostras foram desenvolvidas em formulações para espumas semi-rígidas de PU (52, 53).

Em seguida, as amostras de espuma semirrígida foram cortadas em um formato cilíndrico e foram identificadas como: Pseudocaule de banana (CB) e folhas de banana (FB). Na produção de espumas semirrígidas, foram utilizados biopolióis com diferentes densidades. No presente estudo, cinco amostras de espumas foram caracterizadas, apenas uma de pseudocaule (CB8) e quatro de folhas (FB1, FB3, FB6 e FB8).

Estes CP's usinados foram separados em 3 grupos: O primeiro grupo corresponde às amostras usadas para o ensaio ou teste preliminar na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) como mostrado na Figura 3.3.

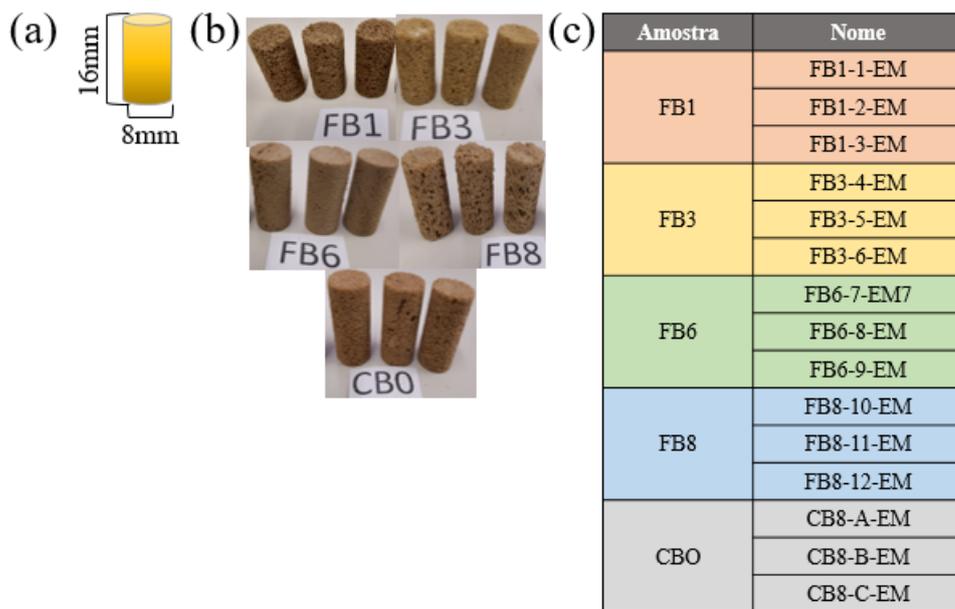


Figura 3.3: Amostras para ensaio mecânico preliminar: (a) Dimensões, (b) Forma real e (c) características.

O segundo grupo foi para o *Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM)* em Berlim, Alemanha para a realização da tomografia com ensaio de compressão *in situ* em um sistema comercial (Figura 3.4).

O terceiro grupo foi caracterizado na PUC-Rio para a tomografia de alta resolução e ensaios *in situ* com máquina de ensaio, uma célula especialmente construída para este objetivo (Figura 3.5).

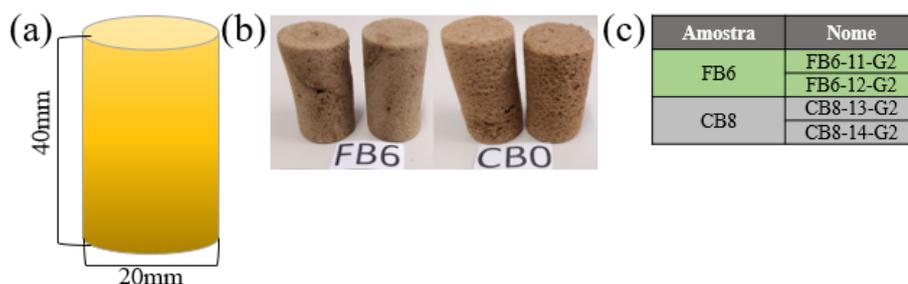


Figura 3.4: Amostras para análise no *BAM*: (a) Dimensões, (b) forma e (c) características.

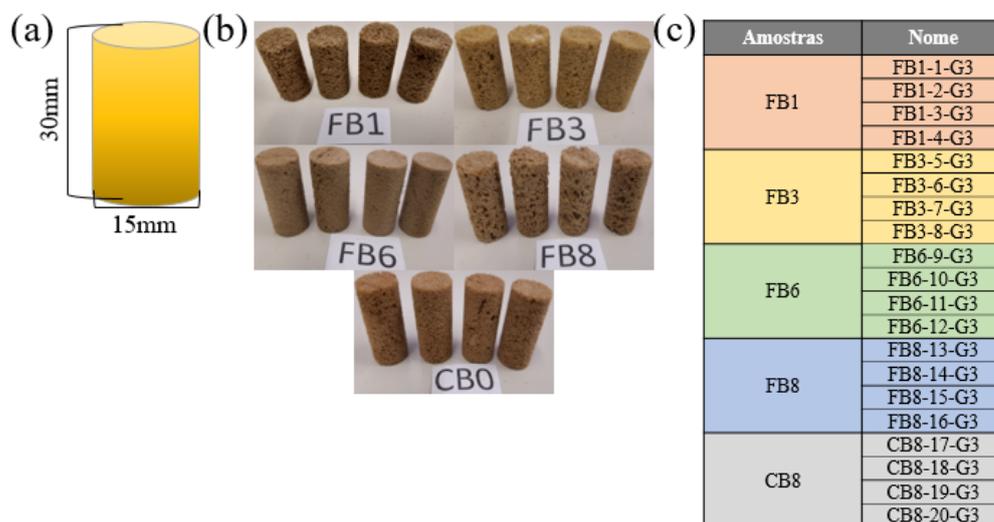


Figura 3.5: Amostras para análise *in-situ* na PUC-Rio: (a) dimensões, (b) forma e (c) características.

Tabela 3.1: Distribuição de amostras.

Amostra	Identificação	Ensaio Mecânico	Amostras BAM	Amostras PUC-Rio
CB	8	3	2	4
FB	1	3	2 (FB6)	4
	3			
	6			
	8			

### 3.2.1

#### Ensaio de compressão uniaxial preliminar

Este tipo ensaio é um dos mais comuns em materiais, neste teste é avaliada a respostas do material ao ser aplicada uma carga compressiva ao longo da direção do comprimento (uniaxial), o resultado medido corresponde à deformação que resulta da medida da distância entre as placas que comprime o objeto em relação á carga compressiva (54, 55, 56).

O teste preliminar, realizado com o grupo 1 de amostras, foi executado em uma mono-coluna de mesa AME-2kN, com capacidade de 2kN (200kgf), controlada pelo software *DynaView Standard/ProM*, com a adaptação de duas placas lisas (uma fixa e outra móvel como mostra a Figura 3.6(a)) (54, 55, 56).

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma *ASTM-D-1621, Compressive strength of rigid cellular plastics* (54, 55, 56, 57). As amostras tinham a forma de cilindros com diâmetro de 8mm e altura de 16mm (Figura 3.3(a)). Foram escolhidos 5 corpos de provas como descrito na Figura 3.3(b), a velocidade de ensaio foi de 10mm/min, os valores mínimo e máximo de força aplicada nestes corpos de provas foram de 9,9kN e 41kN respectivamente (54, 55, 56, 57).

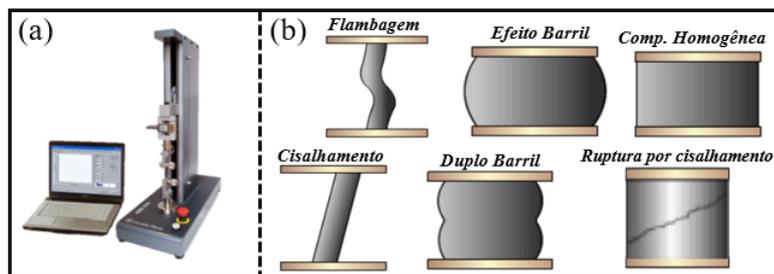


Figura 3.6: Ensaio de compressão na PUC-Rio: (a) Máquina de ensaios e (b) Compressão em materiais dúcteis: flambagem ( $L/D > 5$ ), Barril ( $L/D > 2$  e existe fricção nas superfícies de contacto), Cisalhamento ( $L/D > 2, 5$ ), Barril duplo ( $L/D > 5$ ), compressão homogênea ( $L/D > 2$  e não existe fricção nas superfícies de contacto) e frágeis: Ruptura por cisalhamento (máxima tensão de cisalhamento) [Adaptada] (54, 55, 56, 57).

No caso dos materiais dúcteis, quando são submetidos a este tipo de ensaio, ocorre uma deformação lateral. Estes materiais, portanto, sofrem uma grande deformação na região plástica. Os modos de deformação mais comuns são: um efeito conhecido como Efeito barril, flambagem, por cisalhamento, compressão homogênea, etc. (Figura 3.6(b)). Porém, os materiais frágeis se rompem praticamente sem fase plástica. Esta ruptura ocorre por cisalhamento ao longo do plano inclinado de aproximadamente  $45^\circ$ , Portanto, apresentam uma elevada resistência à compressão (Figura 3.6) (54, 55, 56).

### 3.2.2

#### Sistema de microtomografia de Raios X da BAM

A aquisição das imagens tomográficas das EPU's foi executada no microtomógrafo industrial *GE VTomeX da GE*, pertencente à *BAM*. Este equipamento possui uma resolução espacial de  $1 \mu\text{m}$  e um detector de  $41 \text{ cm} \times 41 \text{ cm}$ . O sistema é composto de uma fonte, um porta amostra (onde o sistema para o ensaio mecânico é adaptado) e do detector, como é mostrado na Figura 3.7 (60).

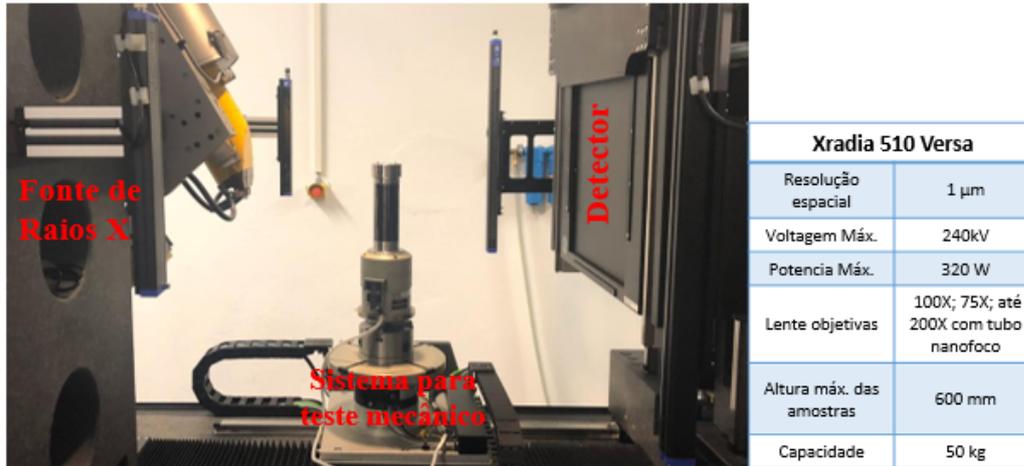


Figura 3.7: Sistema de microtomografia empregado no *BAM* e tabela de especificações técnicas.

A aquisição das imagens para ambos os tipos de amostra foi realizada sob as seguintes condições: tensão  $70 \text{ kV}$  e corrente de  $140 \mu\text{A}$ , um número projeções total de 2400, e um tamanho de voxel de  $16 \mu\text{m}$ . O tempo total de varredura para cada amostra foi de 2 horas.

#### 3.2.2.1

##### Ensaio de compressão uniaxial no BAM (Alemanha)

O sistema de ensaio empregado no *BAM* foi um dispositivo usado para uma gama de aplicações, tração e compressão universal (CT5000) fabricado por Deben (Reino Unido), especificamente projetado para testes *in situ* em sistemas de microtomografia. Este sistema é monitorado pelo software de controle de estágio de tração *MICROTEST*, que gera uma ampla variedade de funções de controle e visualização. O CP é fixado entre dois flanges de alumínio, sendo que o flange inferior se desloca na vertical para comprimir a amostra (Figura 3.8) (58). Este equipamento tem como grande limitação a aproximação do sistema com a fonte de emissão de raios x, o que limita a resolução das imagens resultantes.

Uma das dificuldades deste tipo de experimento é que a aquisição de uma imagem tomográfica 3D pode demorar algumas horas, capturando projeções em milhares de ângulos. Assim, diferentemente de um ensaio tradicional de compressão, a tensão não deve crescer de forma contínua pois seria diferente para cada projeção, impedindo a reconstrução tomográfica. Assim, o experimento deve ocorrer em patamares de tensão ou deformação constantes, com valores crescentes previamente determinados.

O valor de cada patamar é obtido a partir de um experimento preliminar em que capturam-se imagens de uma única projeção, em um ângulo arbitrário fixo. Esta imagem de projeção é capturada em 1 ou 2 segundos e uma sequência de imagens de projeção pode ser obtida conforme a tensão cresce de forma contínua, gerando uma curva força-deslocamento. A partir desta curva, similar à curva de um ensaio tradicional, é possível identificar valores de força ou deslocamento a serem utilizados como patamares no experimento tomográfico. Uma segunda amostra é então tomografada submetida a cada valor de patamar predeterminado.

Os experimentos preliminares para as amostras FB6 e CB8, apresentadas na Figura 3.4(b), empregaram uma velocidade constante de 0,1 mm/min. A partir das curvas obtidas foram selecionados valores de deformação de 0, 0.5, 1, 2, 4 e 6 mm para o CB8 e 0, 0.5, 1, 1.5, 3, 4.5 e 6 mm para o FB6. Em seguida uma segunda amostra de cada tipo foi tomografada em cada um destes valores de deformação e também após o relaxamento total da tensão compressiva.

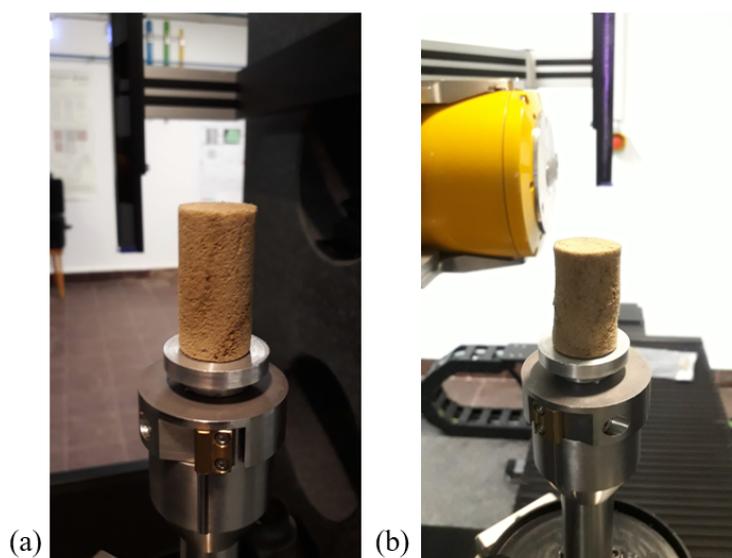


Figura 3.8: Sistema empregado para o ensaio de compressão uniaxial no *BAM*: (a) antes do ensaio e (b) amostra relaxada depois do ensaio.

### 3.2.3

#### Sistema de microtomografia de Raios X da PUC-Rio

Para a obtenção das imagens tomográficas das EPU's das amostras na PUC-Rio foi empregado um microtomógrafo de raios X modelo Xradia Versa 510, do fabricante *ZEISS*, pertencente ao Departamento de Engenharia Química e de Materiais (61).

Este equipamento conta com uma fonte de raios X com voltagem variável entre 30 - 160 kV e uma potência máxima de 10 W, um porta amostras, um detector acoplado a uma câmara CCD, um conjunto de lentes ópticas de 4X, 20X E 40X e atinge uma resolução espacial de 0,7  $\mu\text{m}$ . A amostra pode ter até 300 mm de espessura e 15 kg (Figura 3.9) (61).

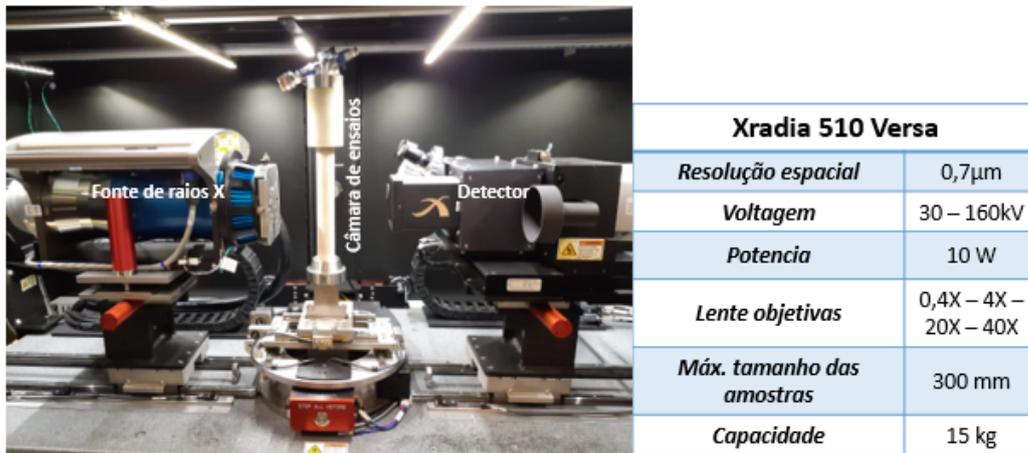


Figura 3.9: Bancada experimental do sistema de microtomografia da PUC-Rio, junto com a câmara de pressão desenvolvida e as especificações técnicas (61).

Para os CP's analisados não foi feita nenhuma preparação especial e foi utilizada a mesma metodologia e condições de operação para garantir que as comparações fossem feitas sob os mesmos critérios. A magnificação neste equipamento é feita em duas etapas. Na primeira, utiliza-se apenas magnificação geométrica, dependente das distâncias fonte-amostra-detector com uma lente macro (0,4X), equivalente a  $\mu\text{m}$  convencional. Na segunda, utiliza-se uma das lentes para obter imagens de um subvolume da amostra, com maior resolução. No caso deste trabalho, utilizou-se somente a lente de 0,4X.

#### 3.2.3.1

##### Ensaio de compressão uniaxial: câmara de pressão na PUC-Rio

Nesta pesquisa para o grupo 3 das amostras, foi indispensável desenvolver uma câmara experimental para a realização do ensaio de compressão uniaxial

*in situ* nas amostras. O CP ficava no centro, sobre uma base de alumínio com o objetivo de confiná-lo e proporcionar a pressão, como mostra-se na Figura 3.10(a). Além disso, a câmara continha um compartimento desenhado para um perfeito acoplamento com a bomba hidráulica que fornece a pressão à amostra. Os CPs possuíam forma cilíndrica, com uma relação entre diâmetro e altura de 2:1 definidos na Figura 3.5(a) (59).

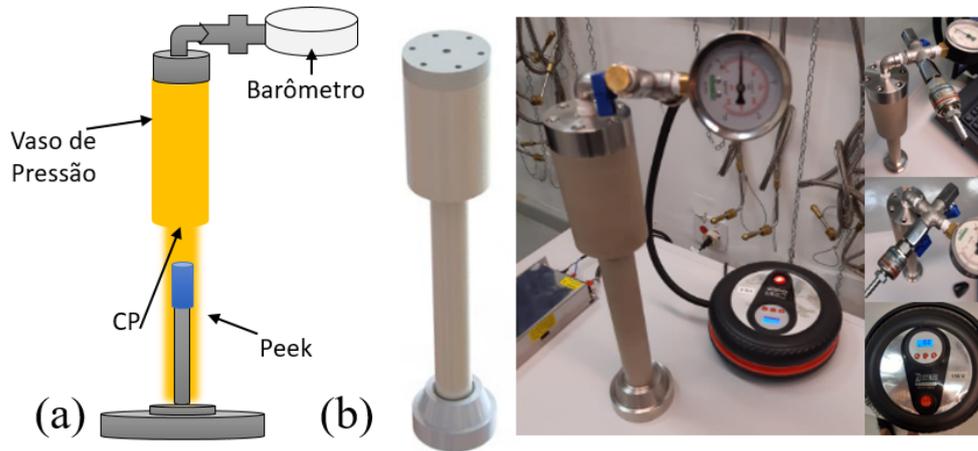


Figura 3.10: Câmara de pressão empregada para o ensaio de compressão uniaxial desenvolvida na PUC-Rio (a) Esquema simplificado e (b) câmara observado em diferentes perspectivas.

O corpo da câmara foi fabricado com um polímero termoplástico semi-cristalino de polietereetercetona (*PEEK*), que tem como principal propriedade a baixa densidade, bem como baixíssima absorção de raios x, além de possuir uma boa resistência mecânica. A câmara foi programada com um grau de segurança elevado, com a intenção de impedir acidentes durante a realização do teste (Figura 3.10(b)) e com a capacidade de suportar tensões compreendidas entre 100 e 250KPa (Figura 3.10(a)).

Durante a montagem experimental as amostras eram colocadas dentro do sistema, com o cuidado de expelir o ar interno para evitar. A medida que a câmara era fechada o valor da pressão que está no indicador era verificado. Para este ensaio foram utilizadas 3 amostras tanto de CB8 e FB6, no caso das últimas as amostras apresentaram problemas dentro do sistema (descenso do pistão dentro da câmara). As pressões aplicadas foram de 124KPa, 250KPa e 1250KPa.

### 3.3

#### Processamento e Análise digital de imagens (PADI) das espumas analisadas no BAM

O PADI é baseado em algoritmos numéricos, sendo constituído de três etapas: aquisição das imagens, Processamento Digital de Imagens (PDI) e Análise Digital de Imagens (ADI). A primeira corresponde à obtenção da imagem digital, a segunda compreende as etapas de pré-processamento, segmentação e pós-processamento e a última representa o tratamento e a quantificação dos dados. Estas fases são exemplificadas na sequência padrão do PADI (62, 63).

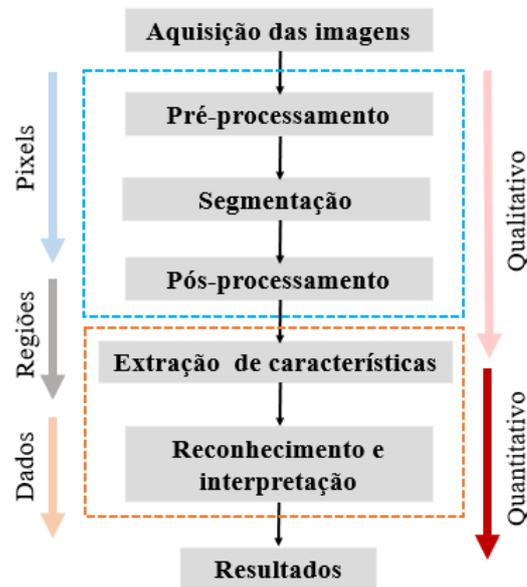


Figura 3.11: Esquema da sequência padrão de PADI (62).

Uma vez obtidas as imagens, segue-se o processamento de imagens (duas etapas). O pré-processamento das imagens consiste na redução de ruído, a segmentação é feita para discriminar as paredes das células das espumas, e o pós-processamento visa eliminar pequenos objetos e artefatos espúrios gerados nas etapas anteriores.. Ao final, são gerados modelos de visualização em 3D, neste ponto, foram obtidas as medidas das características das células.

Durante o processamento e análise destas imagens foram usados softwares de análise em 3D. Os principais *softwares* utilizados para o processamento foram: O *software* livre *ImageJ (FIJI)* (64) e o *DragonFly 4.1* (65). As etapas de segmentação e pós-processamento foram basicamente as mesmas para o conjunto de imagens de  $\mu$ CT iniciais e ensaiada. Isto é, as ferramentas utilizadas nos softwares foram similares com o objetivo de fazer a respectiva comparação e quantificação.

O fluxograma da Figura 3.12 representa a rotina nos *softwares* e as etapas a realizar.

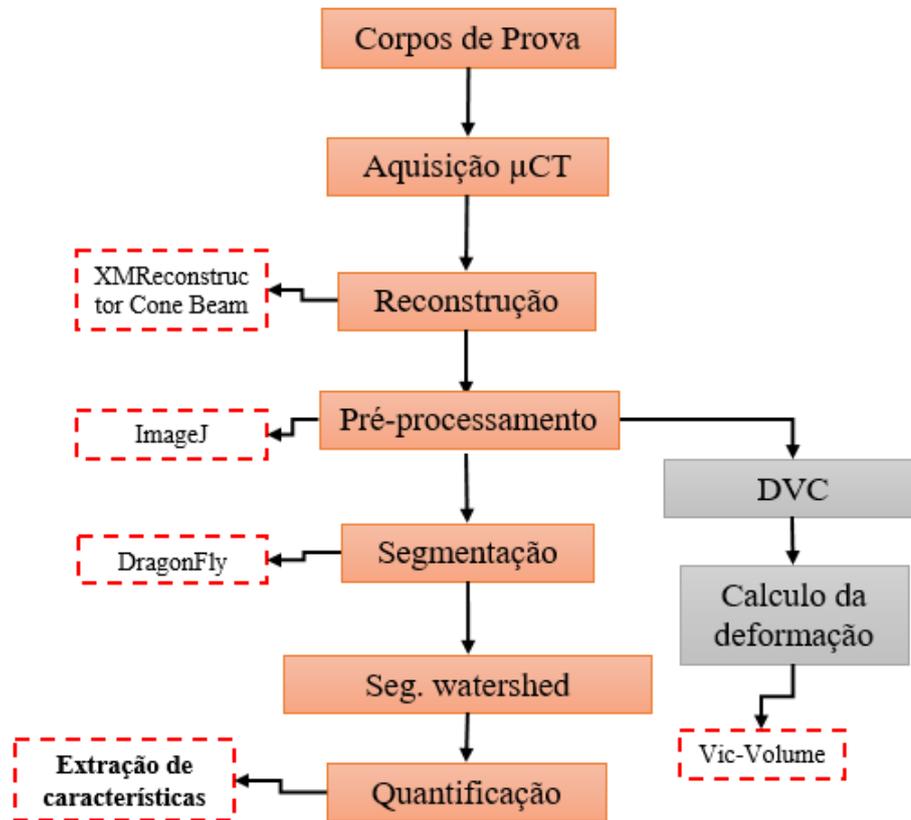


Figura 3.12: Rotina PDI para as etapas com os softwares empregados.

Na Figura 3.13 mostra-se um plano da imagem obtida como resultado da microtomografia realizada no CP CB8, percebe-se que a imagem tem um contraste ruim e um círculo que corresponde à sombra do cilindro da câmara de ensaio. Para resolver este tipo de problema é necessário fazer um pré-processamento.

Em seguida, é corrigida a imagem, melhorando o contraste, ajustando simplesmente a opacidade de todos os objetos visíveis e reduzindo o ruído proveniente da sua aquisição, realçando detalhes importantes para sua posterior análise (Figura 3.14). Na Figura 3.14(a) mostra-se a imagem sem filtrar do CB8 inicial, oriundo do caule de bananeira (CB8-0mm) analisada na *BAM*, na Figura 3.14(b), já filtrada. Por outro lado, a Figura 3.14(c) e Figura 3.14(d) representam o recorte ou *crop* feito para ambas imagens (antes e após a filtração).

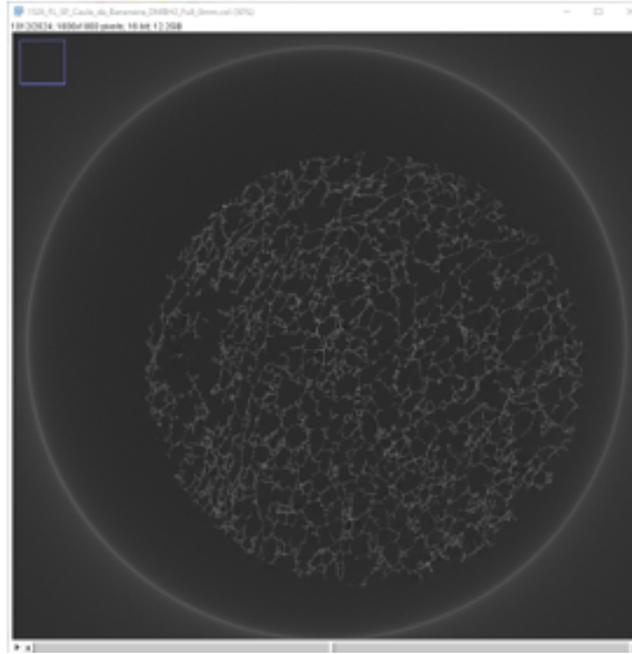


Figura 3.13: Etapa inicial: Imagem microtomográfica inicial para a CB8.

O filtro empregado foi *Non Local Means*, é uma ferramenta encontrado no *ImageJ*, que corresponde a um filtro passa-baixa, tendo como função reduzir o ruído sem degradar as bordas (64), suavizando as imagens, aumentando a nitidez das bordas, corrigindo sombras irregulares, Este filtro foi aplicado ao conjunto de imagens e o resultado pode ser visualizado na Figura 3.14(d), e para garantir uma reprodutibilidade nas análises, esses processos foram salvos em uma macro, que pode ser executada para as imagens das diferentes amostras.

Após o pré-processamento segue a etapa de segmentação onde foi escolhido manualmente um limiar de tonalidade para identificar as paredes das células das espumas. Um resultado típico desta operação de segmentação é visualizado na Figura 3.15.

O resultado desta segmentação binária permitiu discriminar as paredes das células de suas regiões internas (Figura 3.15(b)), identificando as regiões de interesse, obtendo-se informações detalhadas sobre a estrutura das espumas (Figura 3.15(d)). Como resultado tem-se uma imagem binária da qual será extraída informações quantitativas. Esta segmentação é normalmente realizada escolhendo um valor limiar de tonalidade, que visualmente melhor represente a estrutura observada das espumas (64). Como resultado final obtém-se uma imagem binária na qual os pixels pretos (de valor 0) indicam o fundo e os pixels

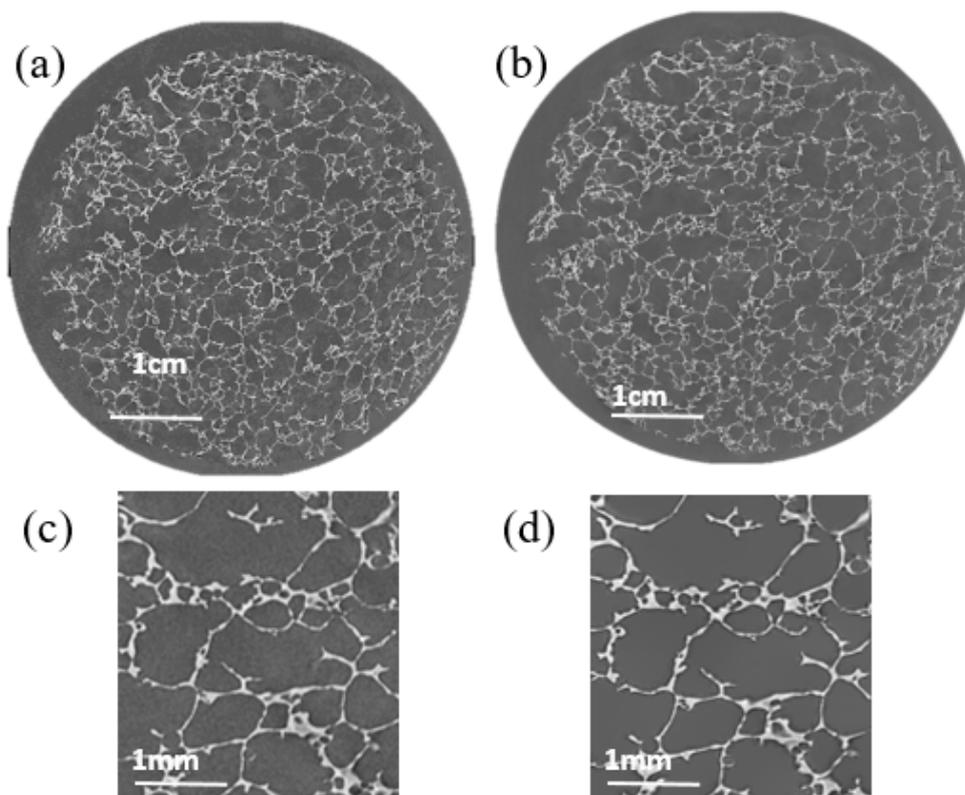


Figura 3.14: Pré-processamento: Imagens completas com realce do contraste da CBO-0mm: (a) antes e (b) depois da aplicação do filtro *Non Local Means* e recorte dentro da amostra, para comparar as imagens: (c) a) antes e (d) depois da aplicação do filtro.

brancos (de valor 1) representam os objetos de interesse que são as paredes das células das EPU's (Figura 3.16).

Por último, e como parte desta metodologia, as amostras foram segmentadas pelo método de bacias hidrográficas ou segmentação *Watershed*. Com a imagem previamente processada e segmentada, é aplicado o método *Watershed* no *ImageJ*. A segmentação por *Watershed* tem por objetivo separar partículas que se tocam e exige algumas etapas. Também na figura 3.16 é mostrado o resultado da segmentação por este método, para fins de comparação com a metodologia de segmentação por limiar (Figura 3.16).

A metodologia de segmentação por *Watershed* parte do cálculo do EDM (mapa de distância euclidianas). Este mapa converte cada pixel branco (objeto) na imagem binária em um valor de cinza igual à distância ao pixel preto (fundo) mais próximo (64). Desta forma, os pontos mais centrais de cada objeto terão intensidade maior (máximos locais de intensidade), enquanto os pontos mais próximos às bordas terão intensidade mais baixa.

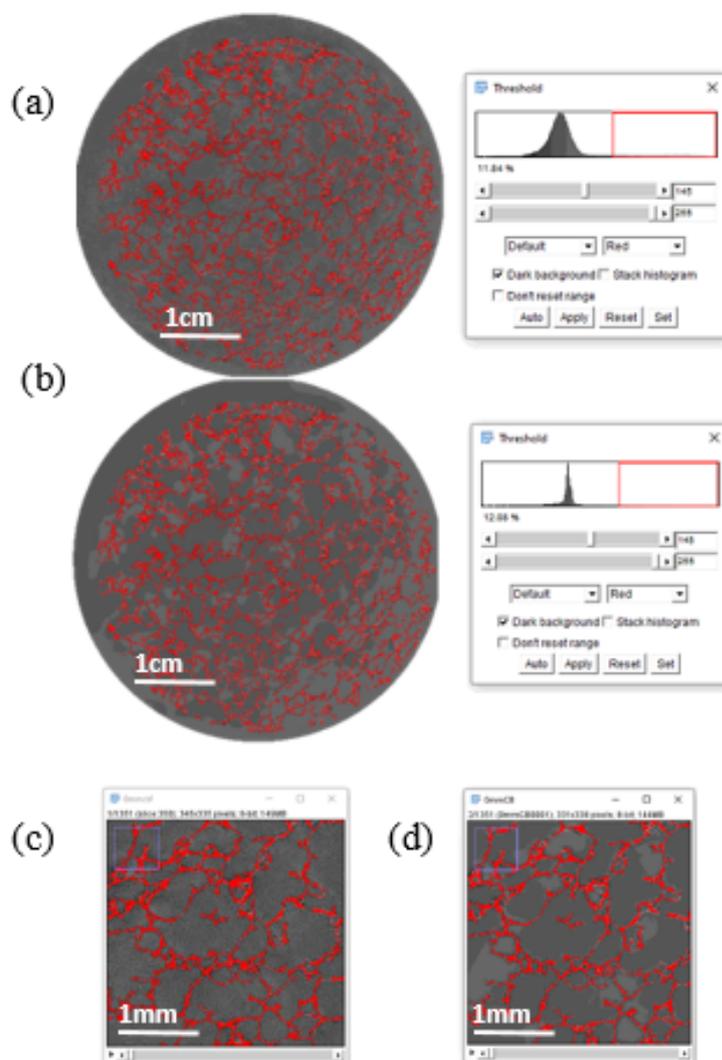


Figura 3.15: Comparação e seleção do limiar de segmentação para a imagem CB-0mm: (a) sem filtro e seu histograma e (b) com o filtro e seu histograma, foi feito um recorte para a imagem: (a) antes e (b) depois da filtragem.

Em seguida, os pontos de máximo local do EDM são identificados e utilizados como sementes para cada objeto que se deseja discriminar. Posteriormente, é aplicada uma operação de dilatação em cada uma destas sementes, até que a borda da partícula seja atingida ou toque uma região de outro objeto dilatado. Quando duas fronteiras se encontram *Watershed*, uma represa é criada para separá-las (Figura 3.16(b)).

A segmentação *Watershed* no *ImageJ* geralmente funciona melhor em objetos que tem forma convexa e que não se sobrepõem, foi usado um método 2D, que tem limitações importantes por não considerar a contiguidade entre camadas ao longo do eixo *Z*. Foi testado o método de segmentação *Watershed* 3D, mas era lento demais e o resultado não parecia confiável, foi o uso deste método no 3D no *DragonFly 4.1* (64).

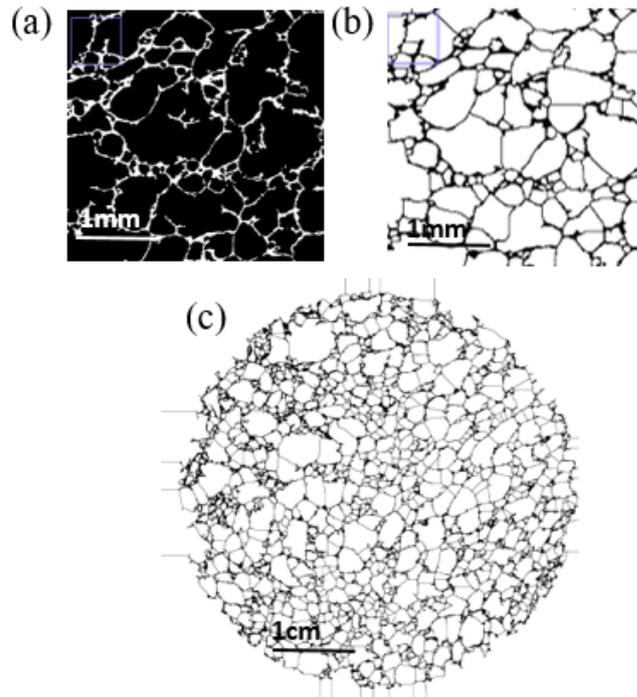


Figura 3.16: (Resultado para um recorte da imagem CB8-0mm da: (a) imagem binária resultado da segmentação por limiar e (b) resultado da segmentação por *Watershed* e (c) imagem CB8-0mm completa.

### 3.4 Metodologia para a análise e quantificação 3D

Nesta fase as imagens resultantes da filtragem no *ImageJ* são analisadas no *DragonFly 4.1*. e o método de *watershed* é testado obtendo-se bons resultados, na segmentação das células individuais que formam a estrutura das espumas.

Em primeiro lugar, são separadas em dois ROI'S (*Regions Of Interest*) a parte sólida da imagem (paredes) das células (Figura 3.17(a) e (b) respectivamente). Posteriormente é criado o mapa de distancias (Figura 3.17(c)). A seguir, foi definida a opção *Watershed* para isto, foi necessário inverter a ROI do mapa de distâncias (Figura 3.17(d)) (64).

Sobre a última ROI criada (Figura 3.17(c)), o seguinte passo foi a seleção do limiar que neste caso permite a formação das sementes que delimitam a região de análise. A Figura 3.18(a) representa o resultado final da seleção das sementes (64).

Foi selecionada a opção de *multiROI* e o resultado é uma imagem com as sementes coloridas (Figura 3.18(b)) e nesta ROI é aplicada a opção *Watershed*.

Na Figura 3.18(c) é possível identificar a divisão realizada sobre a imagem, onde cada célula é separada.

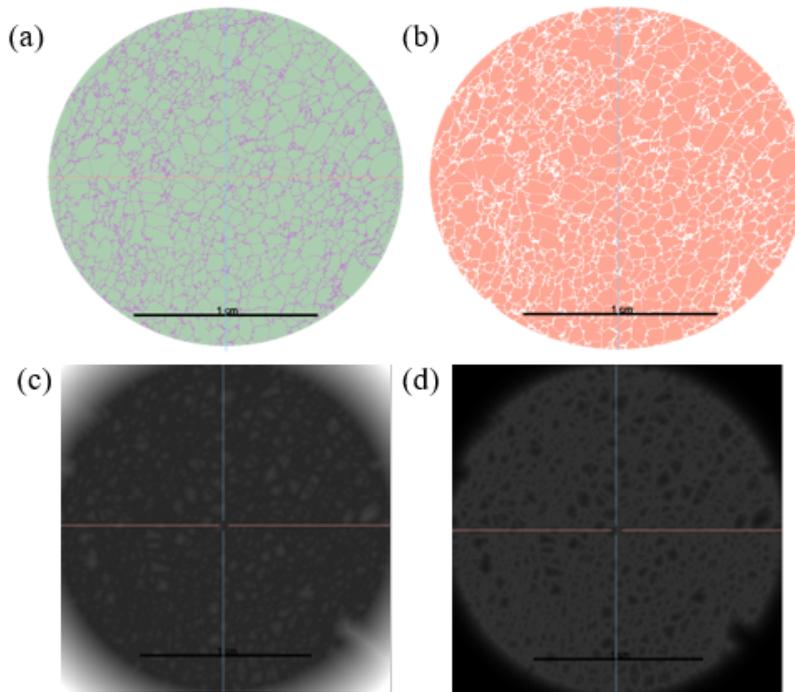


Figura 3.17: Etapas da segmentação *Watershed* no *DragonFly 4.1* da imagem CB8-0mm: (a) ROI das paredes em roxo (o fundo verde é para uma melhor visualização), (b) ROI das células em rosa, (c) mapa de distâncias e (d) Imagem do mapa de distancia invertida.

O resultado é apresentado com uma *Lut (Look Up table)* colorida, que o *software* emprega para converter a intensidade de cada pixel nas cores mostradas (de cada objeto separadamente), sem modificar os valores de intensidade da imagem.

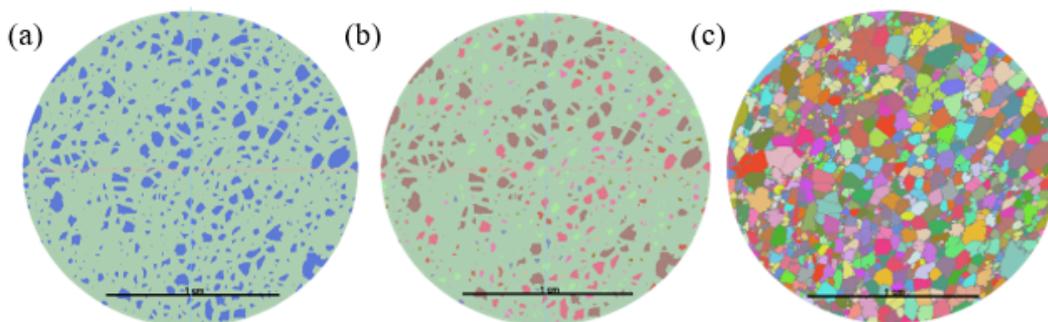


Figura 3.18: Resultado do *Watershed* no *DragonFly 4.1* da imagem CB8-0mm: (a) seleção das sementes, (b) resultado da *multiROI* e (c) resultado da segmentação *Watershed*.

Comparando o resultado *Watershed* 2D no *ImageJ* e o resultado *Watershed* obtido no *DragonFly 4.1*, foi escolhida o último, ele foi capaz de cumprir a função de separar as células das paredes razoavelmente bem (64).

Na última etapa na sequência do PADI, também realizada no *software DragonFly 4.1*, são obtidas medidas de diversos parâmetros de tamanho e forma que caracterizam os objetos segmentados (64, 65), conforme a lista a seguir:

- ▷ **Volume**
- ▷ **Volume/Área superficial**
- ▷ **Ângulos Phi e Theta:** Na Análise de Objetos, *Phi* e *Theta* descrevem a orientação do eixo mais longo de um objeto no sistema de orientação local do *multi-ROI* analisado. O valor de *Phi* é o ângulo do eixo X da projeção no plano XZ da orientação, enquanto o valor de *Theta* é o ângulo do eixo X da projeção no plano XY da orientação (65).
- ▷ **Razão de Aspectos (*Aspect Ratio*):** Os *aspectos*, também conhecidos como *Ferets* ou calibres (*Min Feret* e *Max Feret*), equivalem às projeções mínima e máxima dos objetos analisados (Figura 3.19). Esta razão de aspectos descreve o alongamento do objeto e é calculada através da razão entre os *Ferets*:  $RA = Feret_{min}/Feret_{max}$  (64, 65).

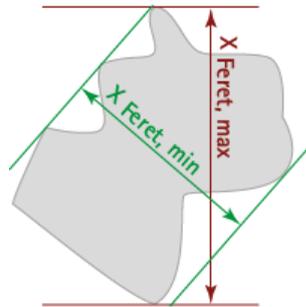


Figura 3.19: Feret Mínimo e Máximos.

- ▷ **Mean Feret Diameter:** Representa ao valor médio dos diâmetros Feret mínimo e o máximo de cada objeto em um número suficiente de orientações (65).
- ▷ **Esfericidade:** Medida da proximidade de forma entre um objeto e uma esfera, variando de 0 a 1 conforme um objeto se aproxima da forma esférica (65).

### 3.5

#### Análise da deformação

Para a análise dos campos de deslocamento e deformação das imagens volumétricas obtidas pela técnica de  $\mu$ CT foi empregado o *software Vic-Volume*. Conforme mencionado no capítulo anterior, na correlação volumétrica de imagens um subvolume de voxels é usado para esta análise. Para obter um bom resultado e uma boa precisão, é importante que cada um dos subvolumes usados para a medição da deformação contenha um padrão de contraste excelente (66).

A análise começa com a seleção das imagens, seguida pelo processo de seleção de uma área ou região de interesse (*AOI*), continuando com a escolha dos pontos de correlação, para finalizar com a análise (processos que serão detalhados nesta seção). Este *software Vic-Volume* usa o conceito de *keyframes* (ou quadros-chave), no qual é possível definir os pontos inicial e final de qualquer transição. Os *keyframes* correspondem às projeções nas quais os pontos de controle são fornecidos e podem ser editados.

Na etapa seguinte são selecionadas as opções de calibração e os fatores de escala apropriados para os eixos Y e Z (em relação ao eixo X). Além disso, são escolhidos, o fator e a unidade de escala para cada voxel, o tamanho do subvolume (*Subset size*) e o tamanho da etapa ou do passo (*Step size*), bem como os pesos do subconjunto (*Subset weights*), o método de interpolação e o critério de correlação que aparecem em *Correlation Options* (66).

O resultado obtido com uma grade grossa não cobriu toda a faixa de deslocamentos possíveis nas três direções mas a fina com *Subset size*= 7, apresentou uma melhora. Na tentativa de gerar um resultado ainda melhor usou-se a grade com *Subset size*=5, mas além de representar um gasto computacional e de tempo grande, a mudança nos resultados foi irrelevante (66).

O processo foi analisado novamente para as amostras CB8 analisadas no *BAM*, nos estágios de maior deformação, onde a imagem de referência foi a de 3 mm e a deformada a de 4.5 mm. Neste cenário, para o início do processo de correlação foi necessário selecionar a *AOI* e esta é criada para cada fatia da imagem 3D. Este processo é realizado desenhando as *AOIs* nos *keyframes*. Em seguida, o *software* faz uma interpolação entre os quadros principais para cobrir os quadros restantes (66). Na Figura 3.20 apresentam-se as grades testadas, neste caso, uma grade grossa e uma fina.

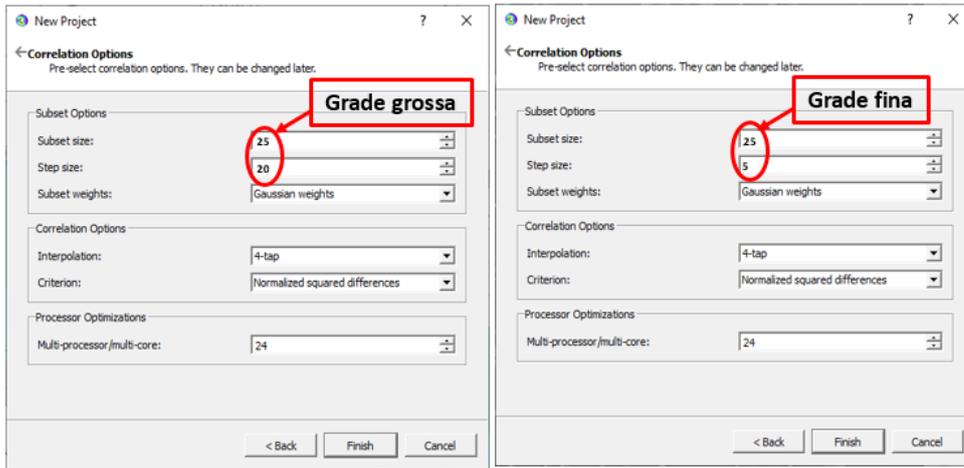


Figura 3.20: Escolhendo o tamanho do subconjunto e o tamanho da etapa, bem como os pesos do subconjunto, o método de interpolação e o critério de correlação, tanto para uma grade grossa quanto para as grades finas (66).

Para a criação do primeiro *keyframe*, percorreu-se as camadas para encontrar o primeiro quadro com os dados da imagem, mas como havia sido feito em todas as imagens um pré-processamento, garantindo que a primeira imagem corresponda ao primeiro *keyframes*. Como neste caso a imagem apresentava baixos brilho e contraste, utilizou-se a expansão automática de histograma, disponível na barra de ferramentas, para corrigir a imagem. A *AOI* foi desenhada com a ferramenta círculo (e depois ajustando os nós) como mostrado na Figura 3.21). Ao criar a primeira *AOI*, os *keyframes* são criados automaticamente para o restante das imagens (66).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1621932/CA

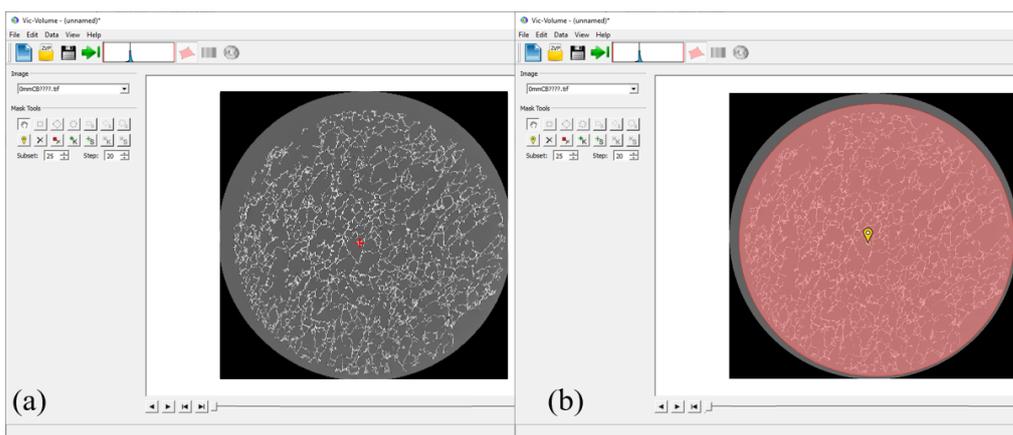


Figura 3.21: Edição da *AOI*. Foi selecionada na primeira fatia e aplicada automaticamente ao restante das fatias.

Antes de executar a correlação, foi necessário fornecer um ou mais pontos de partida para propagar o processo de correlação. Assim, foram selecionados

locais com alguma característica marcante, como um objeto particularmente grande (Figura 3.22) (66).

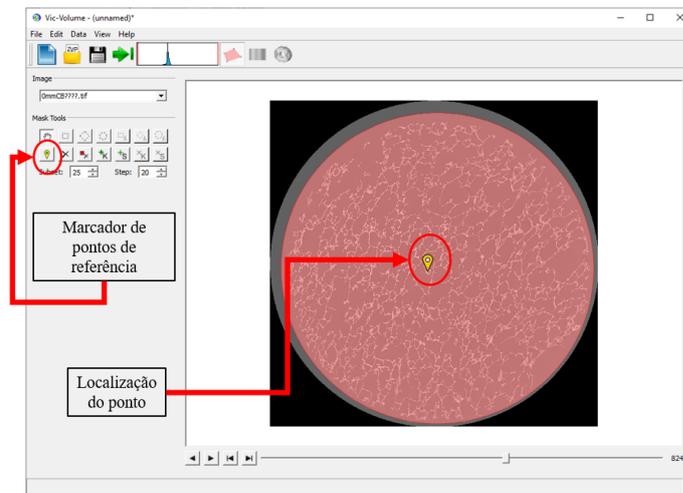


Figura 3.22: Seleção dos pontos de referência para efetuar a correlação.

Posteriormente, cada camada da imagem deformada é analisada tentando encontrar o ponto correspondente à imagem de referência. Geralmente o *software* localiza automaticamente um ponto circunvizinho. Quando o processo automático falha, deve-se identificar o ponto semelhante de forma manual.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1621932/CA

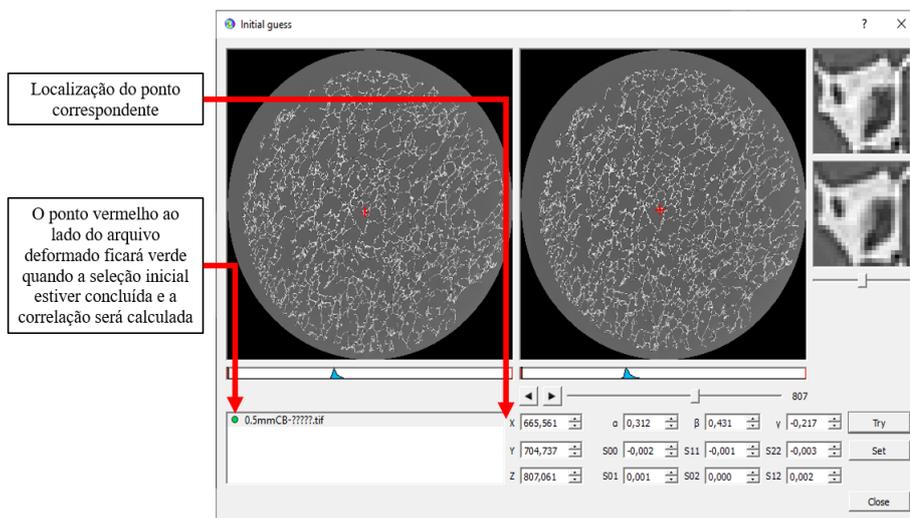


Figura 3.23: Exemplo de um ponto escolhido para correlação. O ponto verde (antes vermelho) no painel inferior esquerdo indica que corresponde ao mesmo ponto e está pronto para correlação.

A Figura 3.23 mostra um exemplo para um ponto escolhido para o CP analisado. No painel inferior, o ponto vermelho ao lado do arquivo deformado

fica verde quando o ponto correspondente é aceito e a correlação pode ser executada. Este passo foi repetido para 4 pontos a mais (66). A Figura 3.24 mostra, de forma ampliada, a comparação entre o ponto escolhido da imagem de referência e o ponto encontrado na imagem deformada (66).

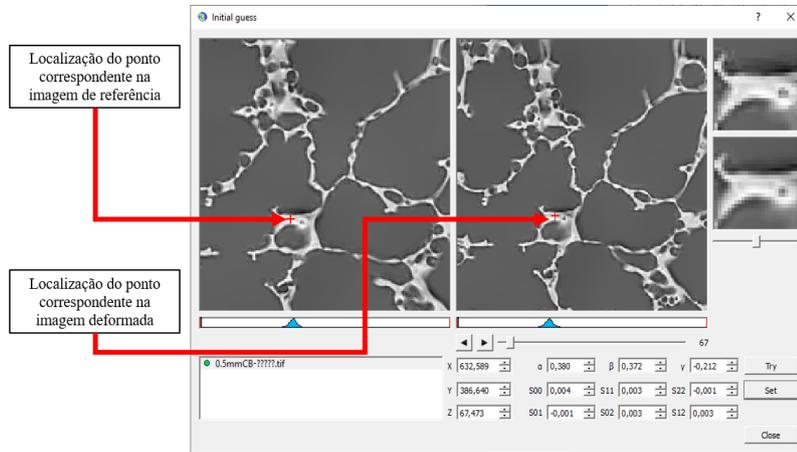


Figura 3.24: Comparação na localização do ponto escolhido inicialmente na imagem de referência e o definido na imagem deformada.

Encerrado este processo foi calculada a correlação e este processo foi repetido para cada fatia de cada conjunto de dados para a imagem deformada. A Figura 3.25 mostra que após a execução da etapa de correlação são habilitadas as opções de resultados para 2D e 3D (66).

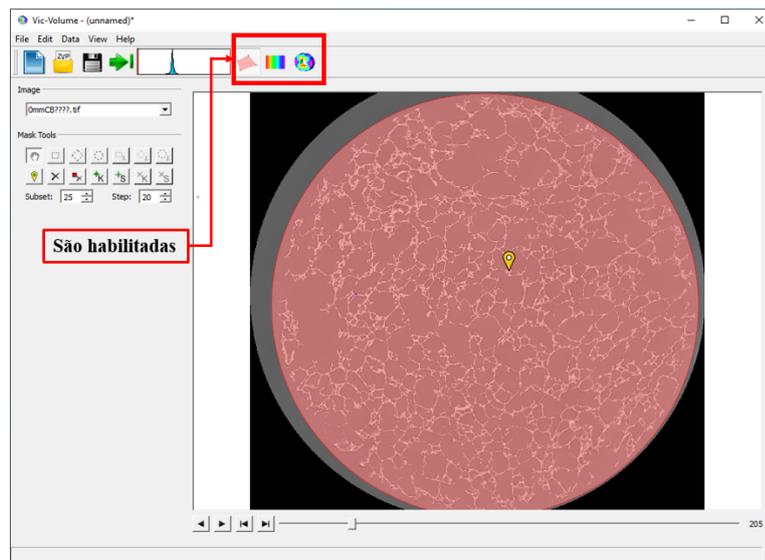


Figura 3.25: habilitação das opções do resultado da correlação tanto 2D quanto 3D.

Neste ponto foi possível visualizar o resultado que aparece como um gráfico de contorno 2D (com uma barra em escala de cores RGB) como mostrado na Figura 3.26, neste caso, para o CB8 nos estágios 0mm (referência) e 0.5mm (deformada) (66). O mapeamento da evolução da deformação empregando uma grade grossa embora ele não tenha sido capaz de mostrar a deformação que as espumas sofreram (66).

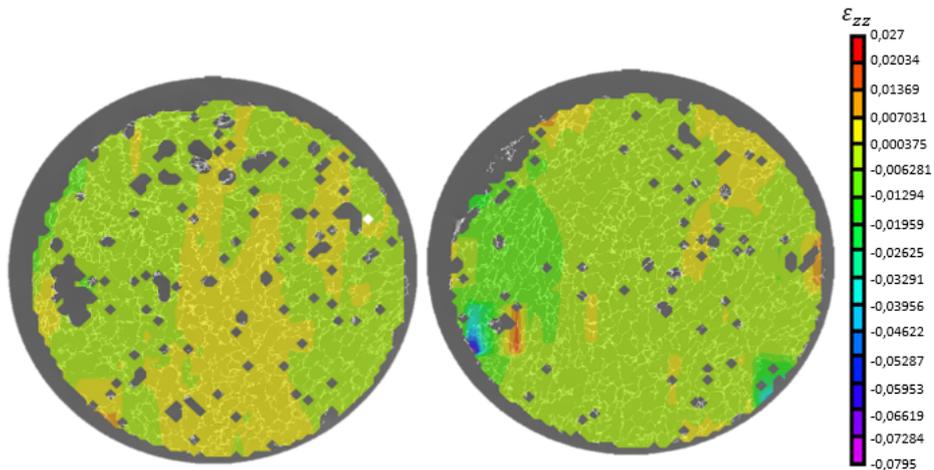


Figura 3.26: Resultado DVC grade grossa (visualização 2D) para amostra CB8, para os valores de deformação de 0-0,5mm, para duas fatias correlacionadas.

Na Figura 3.27 são apresentados os resultados 3D fornecidos pelo *software*, também para os estágios 0mm (referência) e 0.5mm (deformada) da amostra CB8.

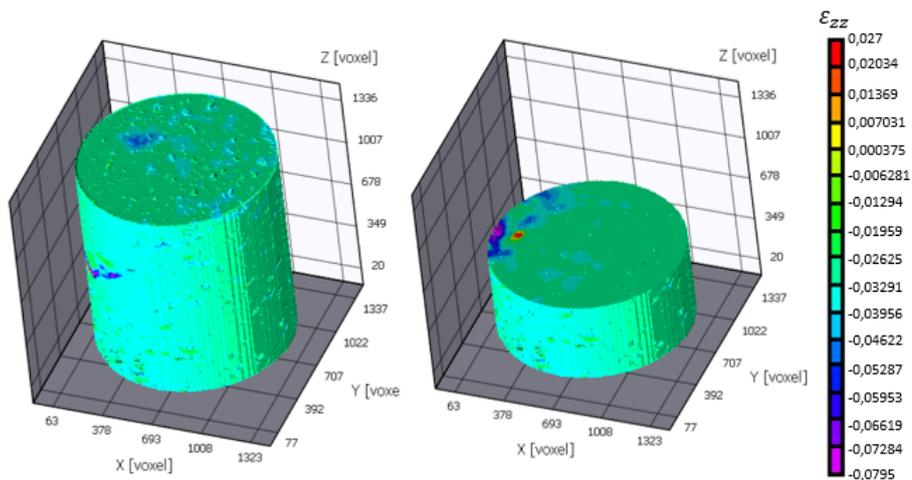


Figura 3.27: Resultado DVC grade grossa (visualização 3D) para amostra CB8, para os valores de deformação de 0-0,5mm, para diferentes camadas correlacionadas.

## 4

### Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados da aplicação da metodologia descrita no capítulo anterior. Descreve-se inicialmente a identificação da morfologia das espumas estudadas e a análise mecânica dos CP's usinados. Em seguida são analisadas as tomografias antes e após a aplicação do ensaio mecânico (ensaio de compressão *in situ*), concluindo com os resultados obtidos por PADI.

#### 4.1

##### Morfologia das espumas de PU

Foram obtidas imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio, com a intenção de identificar o tipo de células das amostras estudadas (Figura 4.1).

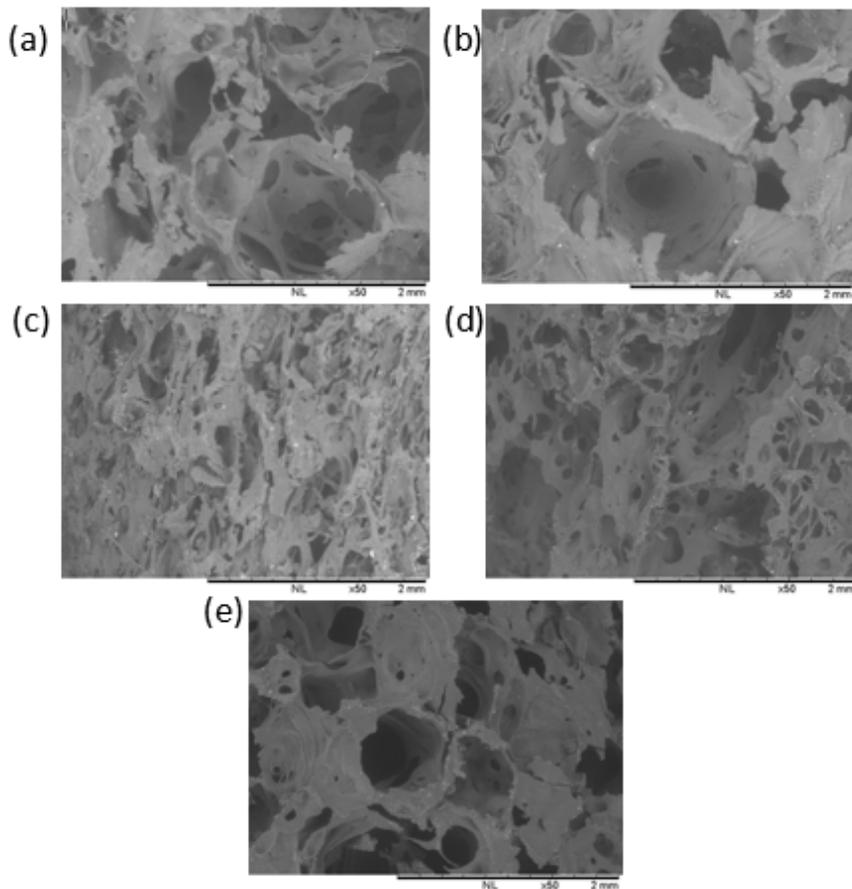


Figura 4.1: Imagens obtidas no MEV para: (a) FB1, (b) FB3, (c) FB6, (d) FB8 e (e) CB8

Estas imagens foram capturadas com um magnificação de 50X, o que permitiu identificar que a morfologia corresponde a células mistas (abertas e fechadas). As amostras FB1, FB3 e CB8 (Figura 4.1(a), (b) e (e)), apresentam uma estrutura irregular em comparação com as espumas com polióis tradicionais (homogêneas) e estão caracterizadas pela presença de células grandes. Já as amostras FB6 e FB8 (Figura 4.1(c) e (d)), para a mesma magnificação exibiram células extremamente pequenas, e em todos os casos foram observadas células pequenas contidas dentro de células maiores.

## 4.2

### Análise do ensaio mecânico preliminar

Na Figura 4.2 apresentam-se as curvas características da tensão ( $\sigma$ ) vs deformação ( $\varepsilon$ ), resultantes do ensaio de compressão preliminar para o grupo de 15 amostras analisadas tanto da folha como do caule da bananeira (FB1, FB3, FB6, FB8 e CB8).

As curvas mostraram um comportamento semelhante. Primeiro, ocorreu um incremento aproximadamente linear correspondente à região elástica do material, seguido por uma região de curvatura do pico que representa a região plástica.

Foi possível avaliar o Módulo de elasticidade ou de Young ( $E$ ), o limite de proporcionalidade ( $\sigma_p$ ) que corresponde ao limite em que as tensões são diretamente proporcionais às deformações, limite de resistência ( $\sigma_R$ ) que representa a tensão máxima que suporta o material, e o limite de ruptura ( $L_R$ ) que refere-se ao ponto de falha do material (13).

Na Tabela 4.1 apresentam-se os valores médios de  $\bar{E}$ ,  $\bar{\sigma}_p$ ,  $\bar{L}_R$ , resultantes das curvas da Figura 4.2 por grupo de amostras (FB1, FB3, FB6, FB8 e CB8). Dentre as amostras da folha da bananeira a FB6 apresentou valores elevados de  $\bar{E}$ ,  $\bar{\sigma}_p$ ,  $\bar{L}_R$  o que permite entender o seu comportamento rígido, (Figura 4.2(c)).

Além disso, a amostra CB8 mostrou uma boa resistência à compressão, com um elevado valor no módulo de Young (Figura 4.2(e)). Estes resultados levaram à decisão de empregar estes dois CP's (FB6 e CB8) para as etapas seguintes deste trabalho. Também foi determinado o valor das densidades médias ( $\bar{\rho}$ ) para cada corpo de prova.

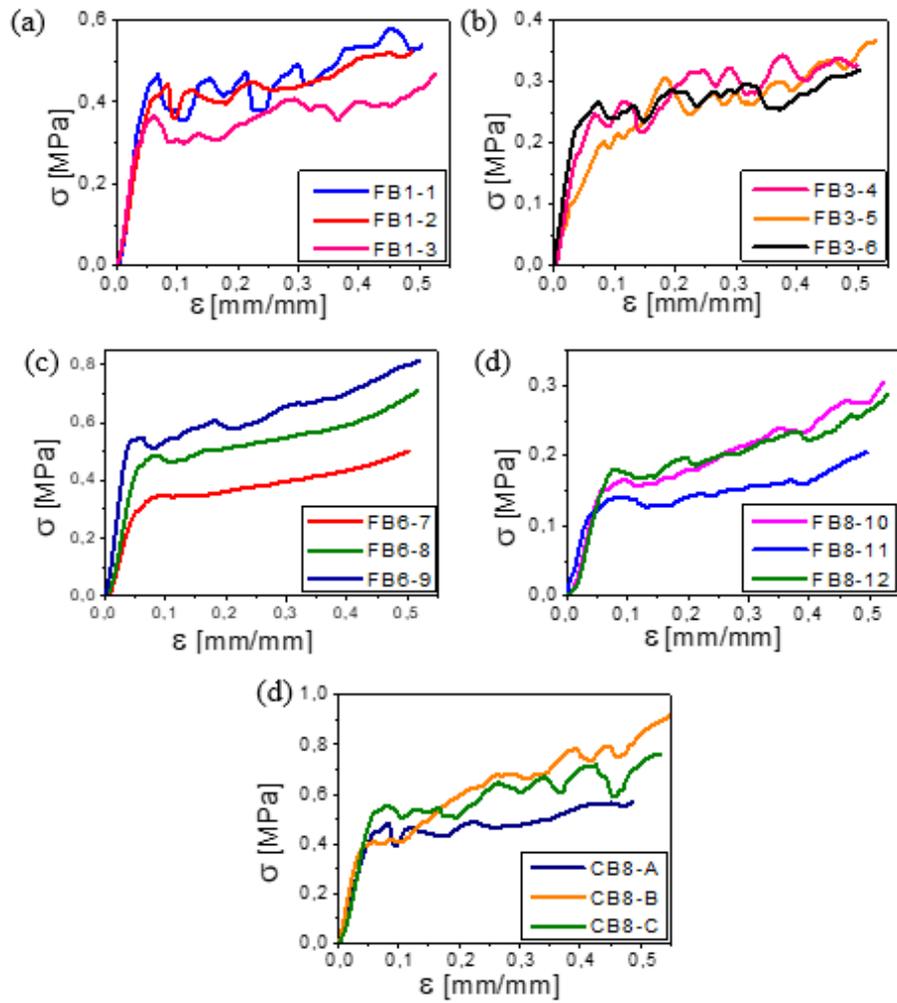


Figura 4.2: Curvas tensão–deformação resultantes do ensaio mecânico para os 3 CPs de cada amostra analisada: (a) FB1, (b) FB3, (c) FB6, (d) FB8 e (e) CB8

Tabela 4.1: Valores médios de  $\bar{E}$ ,  $\bar{\sigma}_p$ ,  $\bar{L}_R$  resultantes das curvas de tensão–deformação dos ensaios de compressão preliminares para os corpos de prova FB e CB.

CP	$\bar{E}$ [MPa]	$\bar{\sigma}_p$ [MPa]	$\bar{L}_R$ [MPa]	$\bar{\rho}$ [ $g/cm^3$ ]
FB1	9,54	0,29	0,51	0,12±0,01
FB3	6,09	0,14	0,33	0,03±0,02
FB6	10,18	0,45	0,76	0,17±0,01
FB8	2,99	0,13	0,26	0,09±0,01
CB8	9,86	0,41	0,68	0,17±0,01

### 4.3

#### Visualização 3D das amostras do BAM

As amostras eram cilindros com aproximadamente 40mm de altura e 20mm de diâmetro, o material foi comprimido até uma deformação total de 6mm, com as imagens sendo capturadas em cada estágio para as amostras CB8 e FB6. Na Figura 4.3 é apresentada uma série de projeções radiográficas de uma seção transversal do corpo de prova CB8, em que é possível identificar a evolução da deformação para cada estágio de deformação (0, 0.5, 1, 2, 4 e 6 mm). Essas fatias mostram que a amostra inclinou-se gradualmente para um lado com uma leve rotação do prato inferior, com evidência de deformação na estrutura na parte central da amostra (Figura 4.3(f)).

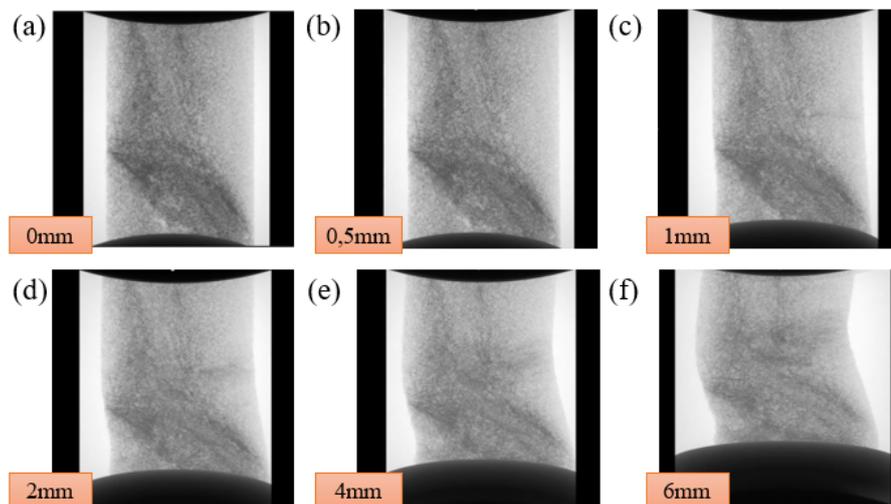


Figura 4.3: Evolução radiográfica da deformação da amostra CB8 para diferentes valores de deslocamento: (a) 0mm, (b) 0,5mm, (c) 1mm, (d) 2mm, (e) 4mm e (f) 6mm.

A Figura 4.4 apresenta para o corpo de prova CB8 as imagens tomográficas para diferentes valores de deslocamento em compressão. O tamanho do voxel nestas imagens foi de  $16 \mu\text{m}$ .

Estas imagens indicam uma estrutura sólida de células abertas (Ver capítulo 2), devido principalmente à que a massa da mesma encontra-se contida nas arestas das células, tratando-se de uma rede interconectada por pequenas barras, onde a massa está concentrada (67).

O método de fabricação empregado também tem um papel importante na microestrutura das espumas, influenciando a quantidade, forma e estrutura das células e variações no tamanho de cada célula gerando uma anisotropia na

microestrutura do material. No entanto, as espumas produzidas apresentaram defeitos consideráveis (regiões com grandes vazios) provavelmente criados durante a nucleação ou expansão térmica do poliuretano ou no processo final de secagem (67).

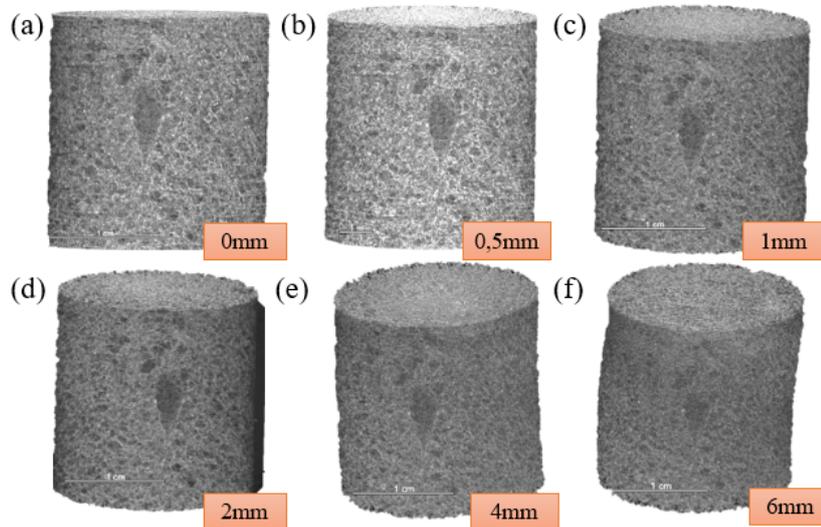


Figura 4.4: Evolução microtomográfica do CB8 em função da deformação: (a) 0mm, (b) 0,5mm, (c) 1mm, (d) 2mm, (e) 4mm e (f) 6mm.

De igual maneira, foram obtidas as imagens de  $\mu$ CT para o corpo de prova FB6. Esta amostra apresentou um comportamento mais rígido, e não mostrou mudanças significativas em função da compressão (Figura 4.5).

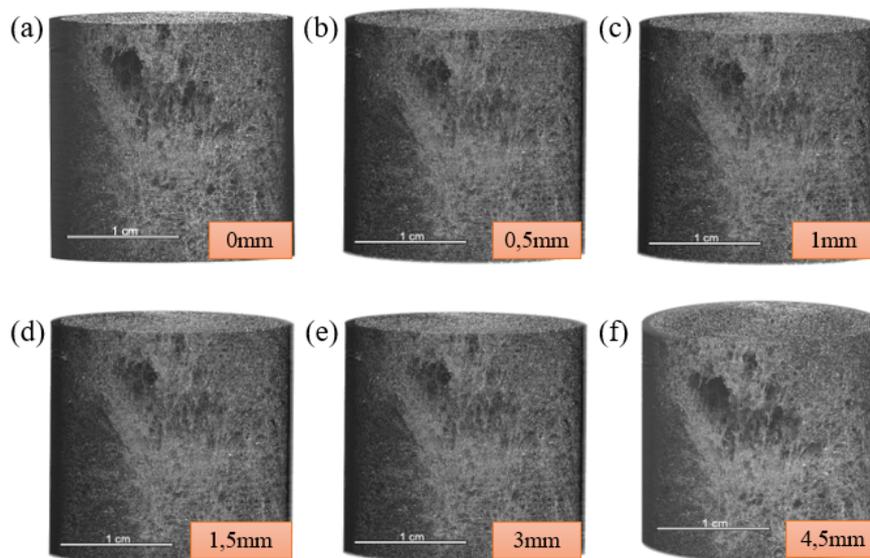


Figura 4.5: Evolução microtomográfica do FB6 em função da deformação: (a) 0mm, (b) 0,5mm, (c) 1mm, (d) 1,5mm, (e) 3mm e (f) 4,5mm.

### 4.3.1

#### Visualização do resultado do Watersheds das amostras analisadas no BAM

A visualização dos dados foi realizada nos *software ImageJ* e *DragonFly 4.1*. Um conjunto de 1.351 fatias para cada amostra após a aplicação do filtro *Non Local Means*.

A Figura 4.6 (a) e (b) representa o resultado 2D da seleção das sementes para criação da *multiROI* e sua posterior segmentação por *watersheds* da espuma da folha da bananeira (FB6) para o estágio de deformação de 0mm. Na Figura 4.6 (c) e (d) é mostrada a visualização 3D desta mesma seleção (sementes e a *multiROI*), na mesma espuma.

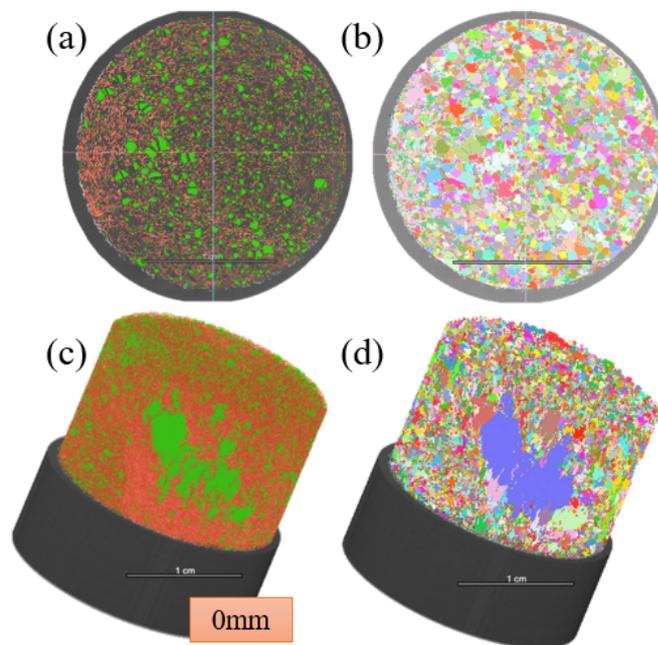


Figura 4.6: Visualização de resultados para FB6: (a) 2D das sementes selecionadas, (b) 2D da *multiROI* das sementes, (c) 3D das sementes selecionadas, (d) 3D da *multiROI* das sementes.

A segmentação por *watershed* subdividiu a imagem em suas partes constituintes, com a finalidade de quantificar as células das espumas CB8 e FB6. Esta segmentação, consistiu no crescimento de regiões agrupando pixels adjacentes que apresentavam características similares. Inicia com a seleção das sementes (Figura 4.6(a)), e se fazem crescer as regiões, adicionando às sementes os pontos vizinhos que contenham propriedades similares, como intensidade, textura, cor, etc, o resultado mostrado corresponde à FB6.

A Figura 4.7 apresenta uma camada do resultado final desta etapa, através de uma *LUT* colorida pré-selecionada pelo *software DragonFly 4.1*,

para os corpos de CB8 (a) e FB6 (b), respectivamente, para o estágio de 0mm.

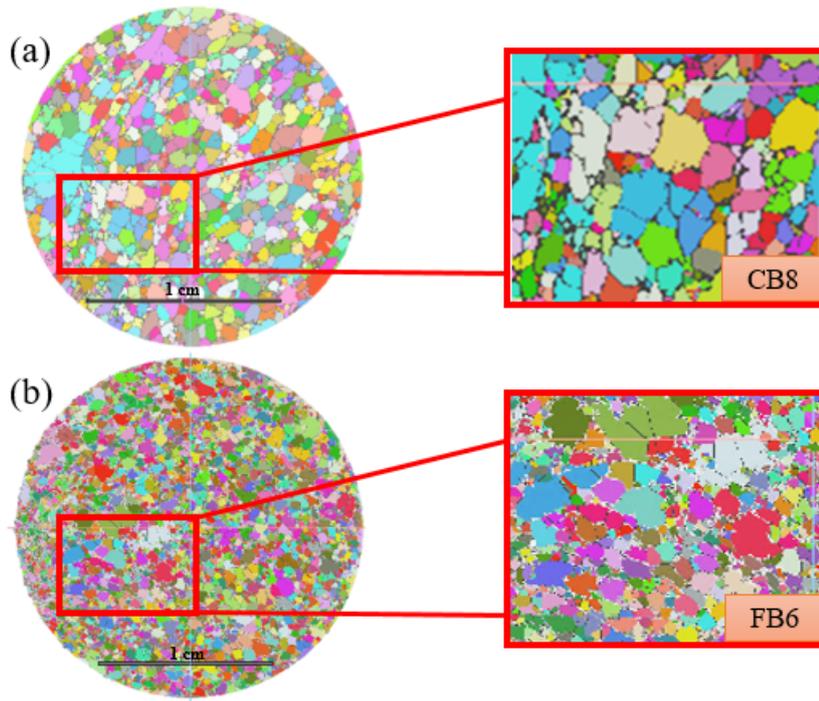


Figura 4.7: Visualização de resultados 2D *watersheds*: (a) CB8 e (b) FB6.

Uma vez aplicada esta segmentação, foram identificadas células com uma variada morfologia, com diferentes distribuições de tamanho e anisotropia (Figura 4.7). Diferenças foram observadas na comparação destas duas espumas. No caso da CB8, foi possível identificar células e objetos muito pequenos, resultantes provavelmente de pontos de conexão de células que não foram fechadas durante o *watersheds*, ou simplesmente ruído que não foi filtrado corretamente durante o pré-processamento. Também, foram encontradas células maiores que continuaram interconectadas apesar do processamento de imagens.

A Figura 4.8 mostra a evolução do número de células em função dos estágios de deformação para ambas amostras. Nota-se uma tendência de aumento deste número, na Figura 4.8(a) o número de célula para a CB8 está compreendido no intervalo de  $(62.2 \pm 3.4K)$  até um valor máximo de  $(69.2 \pm 3.8K)$ .

Para a Figura 4.8(b) mostram-se as medidas para FB6, variando entre  $(350531 \pm 3.9K)$  e  $(328393 \pm 4.1K)$ . É importante chamar a atenção para a grande diferença entre as duas amostras, já que o número de célula para FB6 é uma ordem de grandeza maior do que para CB8.

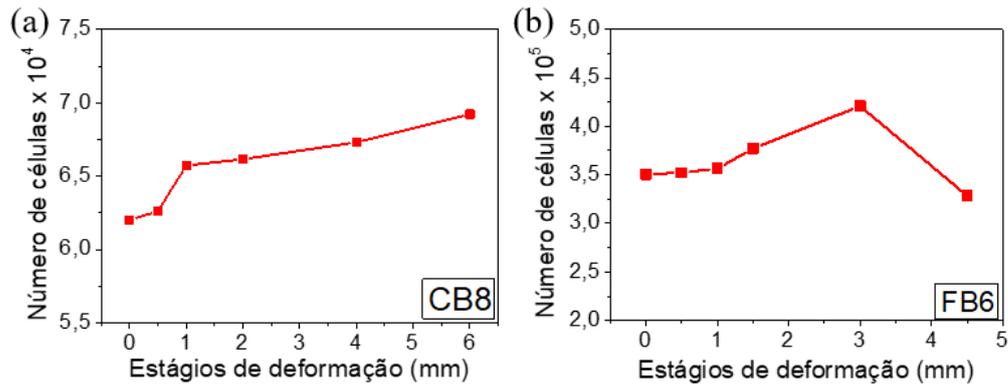


Figura 4.8: Evolução do número de células para cada estágio de deformação para: (a) CB8 e (b) FB6.

No caso da FB6 (Figura 4.8(b)) as imagens dos dois últimos estágios tinham um contraste ruim e mesmo com o processamento feito não foi possível obter um bom resultado.

Na Figura 4.9 ((a) CB8 e (b) FB6), é apresentada a visualização 3D deste resultado do *watersheds*. Conforme visualizado nas imagens de MEV (Figura 4.1), nestas células têm-se a presença de células abertas e fechadas. Na CB8 há uma maior concentração de células abertas de tamanho grande que ocupam um maior volume, comparada com a espuma FB6, na qual as células são menores.

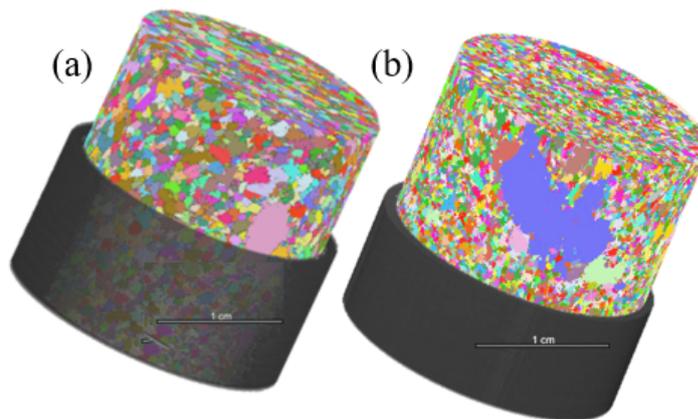


Figura 4.9: Comparação do resultado da segmentação *watersheds* para os dois corpos de prova: (a) CB8 e (b) FB6.

A Figura 4.10 representa uma comparação das imagens 2D para uma seção antes e depois do ensaio. Foi separada uma célula para cada estágio e foi possível identificar que antes do ensaio as células eram maiores. Uma possível

explicação é que a compressão aplicada tenha sido suficiente para quebrar células.

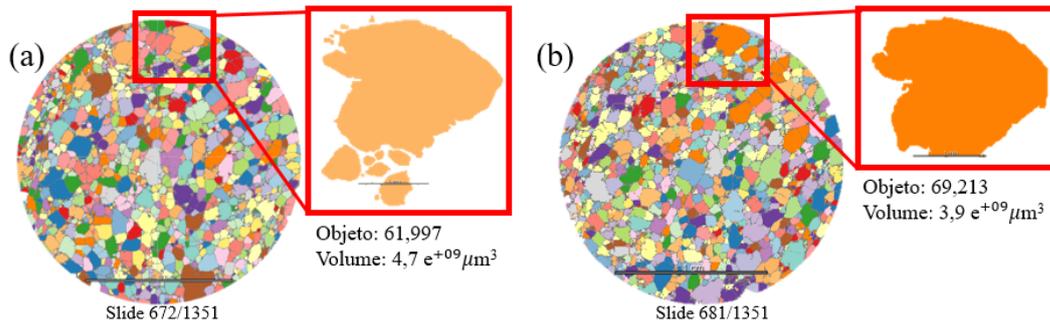


Figura 4.10: Representação de células para a CB8: (a) vista 2D e seleção de uma célula na imagem sem carregamento (0mm) e (b) seleção da mesma célula no último estágio de deformação (6mm).

#### 4.4

##### Extração de características das amostras do BAM

Os parâmetros de tamanho e forma definidos na Seção 3.4 (volume, razão volume área superficial, diâmetros mínimos, máximo e médio, razão de aspectos, ângulos *Theta* e *Phi* e esfericidade) foram medidos para cada uma das células discriminadas nas etapas anteriores, para os dois tipos de amostra, para todos os valores de deformação. Com ajuda da literatura, foi possível verificar que a forma das células para CB8 corresponde a poliedros de bordas mais arredondadas (47).

A Figura 4.11 apresenta os gráficos das medidas de V/S, Razão de Aspectos e Esfericidade para cada uma das imagens referentes aos distintos estágios de deformação da amostra CB8. No caso da razão V/S nota-se diferenças entre os diversos estágios, indicando aparente mudança de forma nas células. No entanto, as medidas de Razão de Aspectos e de Esfericidade apresentam variação muito pequena.

A razão de aspectos mostrada na Figura 4.11(b) e a esfericidade das células da Figura 4.11(c), tiveram um valor máximo em 0,45, indicando que essas células são bem irregulares, uma vez que a área projetada difere muito de uma circunferência. A maior fonte de incerteza nas medidas de tamanho das células é o fato de muitas delas estarem abertas, seja por conta do processo de fabricação ou por conta da resolução alcançada na microtomografia.

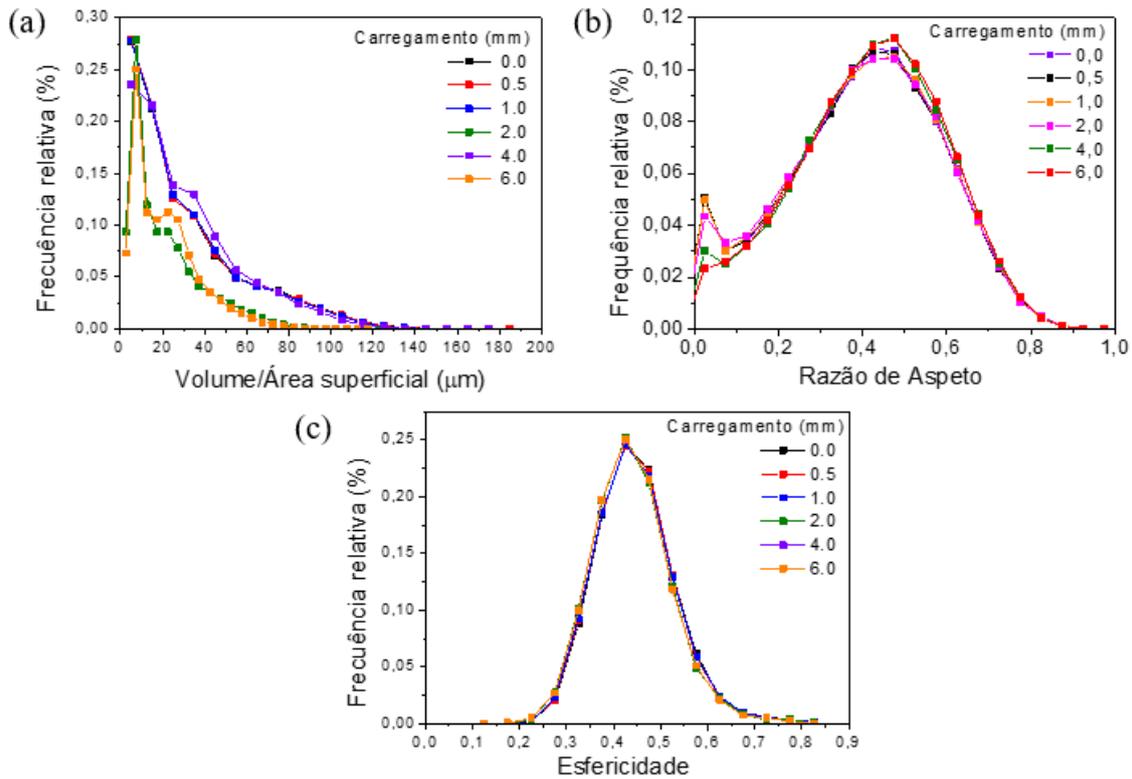


Figura 4.11: Comparação do comportamento para CB8 nos estágios de deformação: (a) da razão do volume/área superficial, (b) razão de aspectos e (c) esfericidade.

Já na Figura 4.12 são representados os resultados quantitativos das estruturas analisada da CB8. Neste caso é possível verificar que não existe nenhuma diferença relevante entre estes gráficos. Este comportamento foi similar para a análise feita para a amostra FB6.

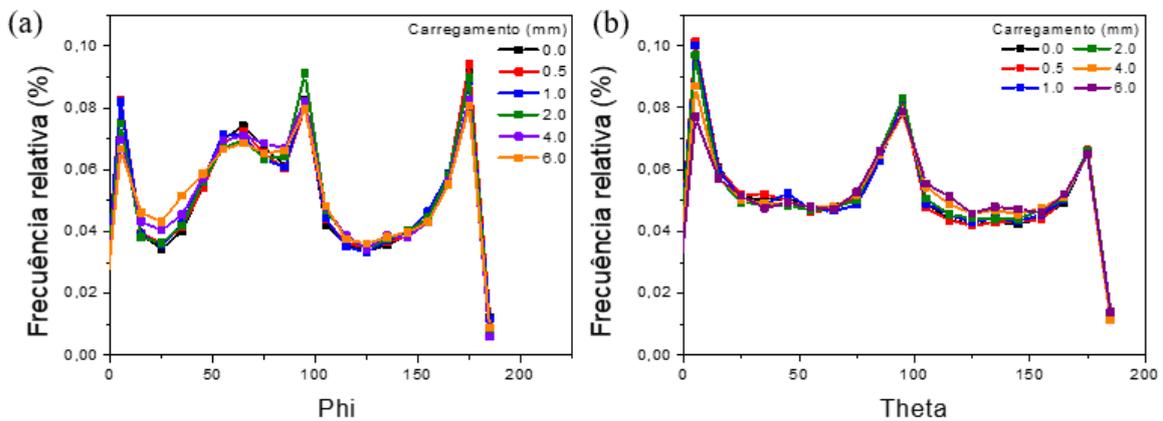


Figura 4.12: Comparação do comportamento para CB8 dos ângulos: (a)  $\Phi$  e (b)  $\Theta$ .

Na Figura 4.13 estão representados os valores estatísticos para a CB8: a média, a mediana, o valor mínimo e máximo. Esses gráficos representam o comportamento dos atributos ou características dos demais estudos conforme foram deformados. Pequenas diferenças foram observadas na média entre os atributos.

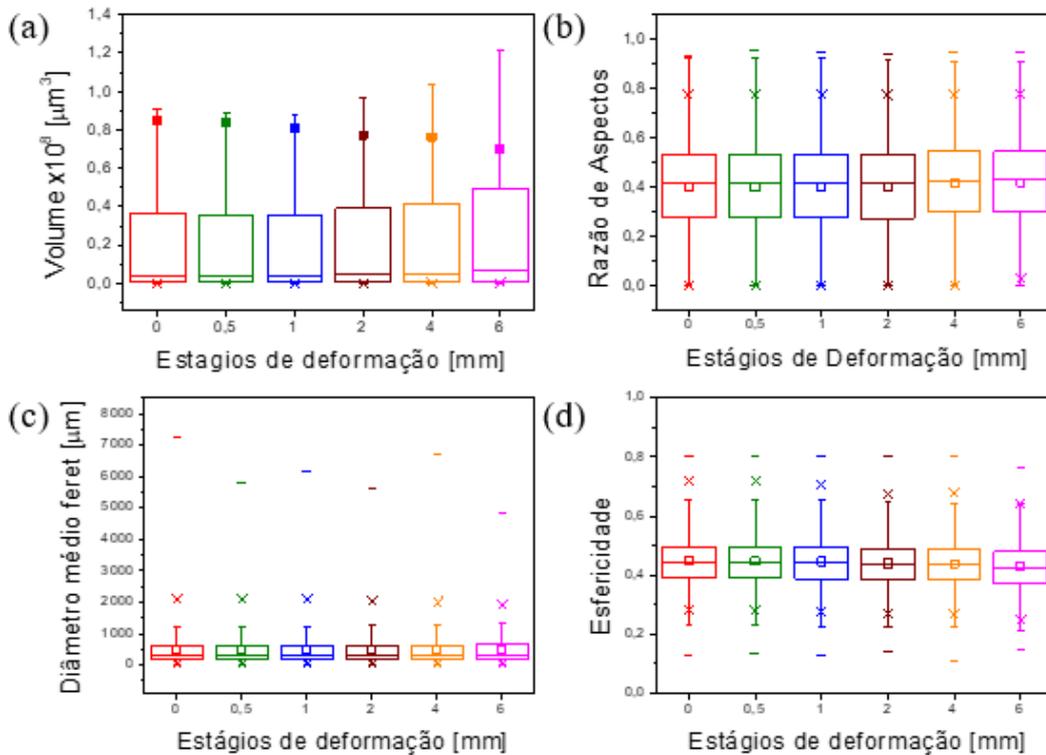


Figura 4.13: Resultados quantitativos da amostra CB8 para os diferentes estágios de deformação: (a) Volume, (b) Razão de aspectos, (c) Diâmetro médio das células e (d) Esfericidade.

A Figura 4.13(a), mostra o comportamento do volume em função dos estágios de deformação para esta amostra (CB8). Observa-se que os volumes das células oscilam entre 0 e  $1,4 \times 10^8 \mu\text{m}^3$ . A medida que a carga é aplicada, esses valores médios de volume diminuem.

Na Figura 4.13(c) é mostrada a evolução da razão de aspectos com o estágio de deformação. Observou-se que as amostras nos diferentes estágios compartilham características semelhantes, uma parte da fração do volume dos poros corresponde a poucas células grandes e a maior representatividade são as células pequenas.

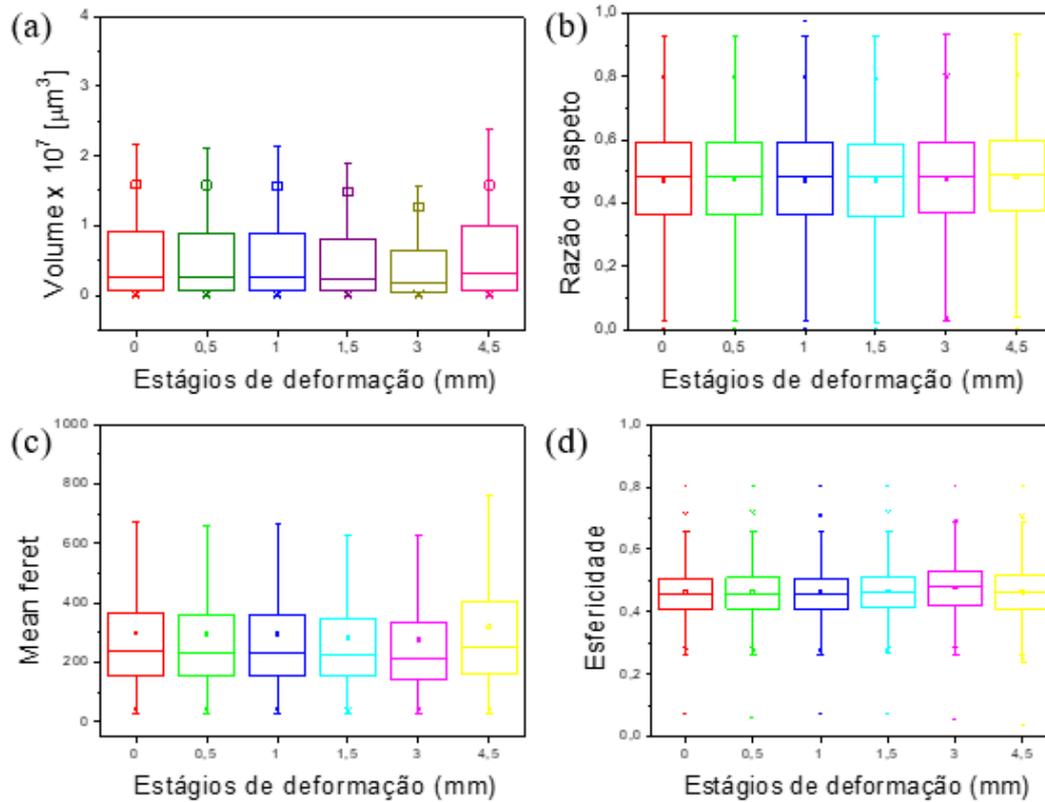


Figura 4.14: Os resultados quantitativos da amostra FB6 para os diferentes estágios de deformação: (a) Volume, (b) Razão dos aspectos, (c) Diâmetro médio das células e (d) Esfericidade.

O gráfico da Figura 4.13(c) mostra que as células tinham um diâmetro Feret compreendido entre aproximadamente  $468\mu\text{m}$  para a amostra inicial, com as maiores células de valor próximo a  $650\mu\text{m}$  e para a última deformação tinham um valor de  $487\mu\text{m}$  com as células maiores alcançando os  $700\mu\text{m}$ .

Na Figura 4.14, está representada a dispersão para o conjunto de dados da amostra FB6. Neste caso, a Figura 4.14(a) representa o volume das células, que variam entre 0 e  $2,5 \times 10^7 \mu\text{m}^3$ . A fração de volume de células no estágio inicial foi de 53,94% e de 53,50% no estágio de 1,5mm. Na Figura 4.14(b) a razão de aspectos não apresentou variação com a deformação, possuindo um valor médio de aproximadamente 0,45.

A Figura 4.14(c) mostra o comportamento do diâmetro médio, que oscilou entre  $300\mu\text{m}$  para o estágio inicial e  $350\mu\text{m}$ . Já na Figura 4.14(d) é mostrada a esfericidade, com um valor médio de aproximadamente 0,48. Pode-se observar que o valor permaneceu constante com a evolução da aplicação de carga, confirmando uma vez mais o comportamento rígido desta espuma.

## 4.5 Análise da Deformação

A correlação volumétrica digital (DVC) foi realizada com o auxílio do software Vic-Volume. Como as imagens não foram capturadas com boa resolução e as amostras foram pouco deformadas nas primeiras cargas, foram analisadas nos últimos estados de deformação. No caso da amostra CB8 as imagens foram analisadas tomando como referência as de 0mm e 4mm e como deformada as de 1mm e 6mm, com uma tensão aplicada de 1400KPa, conforme mostrado na Figura 4.15.

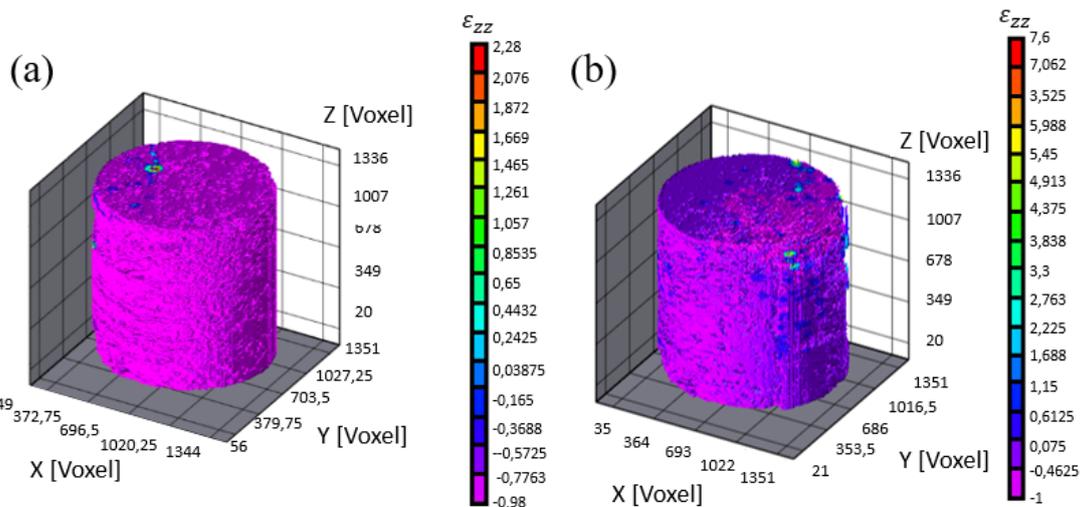


Figura 4.15: Análise DVC da distribuição de deformação para CB8: (a) 0mm (referência) e 1mm (deformado) e (b) 4mm como (referência) e 6mm como (deformado). Esta deformação exibida é ao longo do eixo Z.

Na Figura 4.15 é possível ver a evolução das concentrações de tensões nas células da amostra CB8 ao longo da direção z. De fato, para as primeiras etapas de carregamento (0mm (referência) e 1mm (deformado)), a deformação foi imperceptível, a medida que conforme a carga aumentava estas foram levemente aparecendo. É possível identificar que as primeiras seções transversais da amostra foram deformadas e a tensão ficou localizada ao redor da amostra, causando provavelmente quebra das paredes externas

Na Figura 4.16 são apresentadas um conjunto de fatias 2D da CB8, tendo como referência o estágio 4mm e como deformado o estágio 6mm. No caso da amostra FB6 (Figura 4.17), corresponde aos dois últimos estados de deformação de 4 mm e 6 mm.

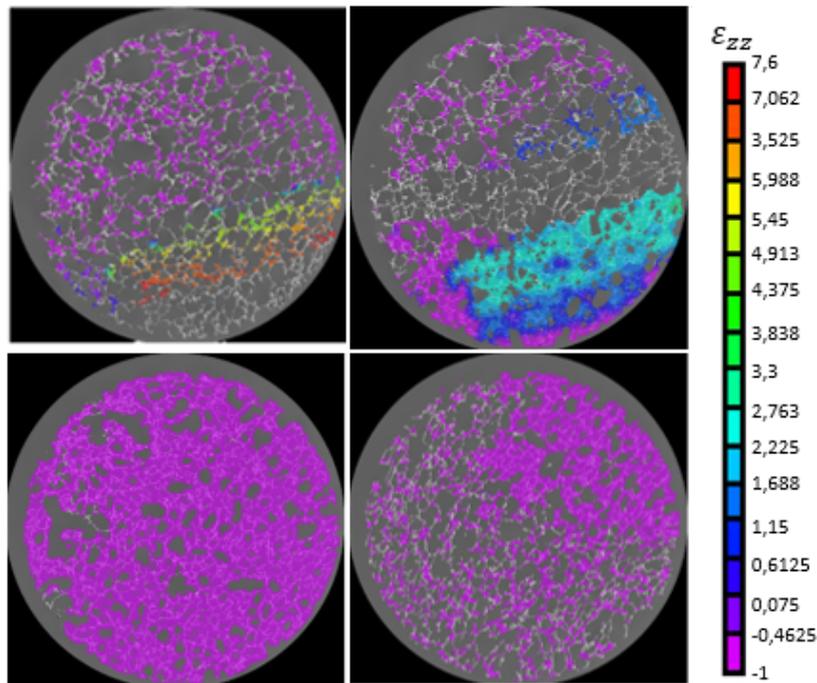


Figura 4.16: Visualização 2D do resultado DVC da deformação para seções transversais da amostra CB8 tendo 4mm como (referência) e 6mm como (deformado). Esta deformação exibida é ao longo do eixo Z.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1621932/CA

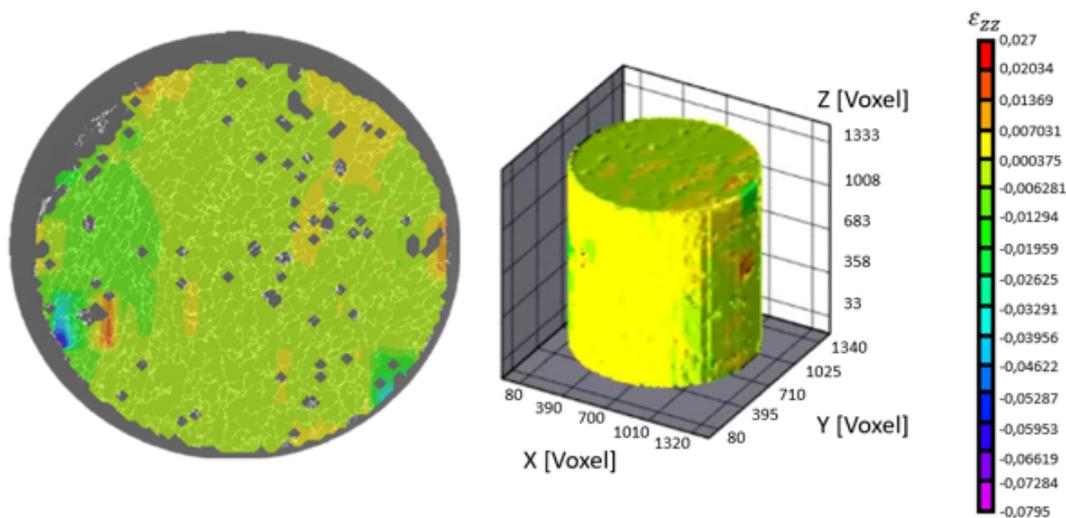


Figura 4.17: Análise DVC da distribuição de deformação para FB6 dos estágios: para uma seção transversal e na vista 3D, tendo a de 4mm (referência) e 6mm (deformado). Esta deformação exibida é ao longo do eixo Z.

A Figura 4.17 mostra o acompanhamento da amostra FB6, que devido ao seu comportamento rígido para todas as análises, foi quase impossível identificar a evolução da deformação, tanto para as tensões iniciais antes da ruptura, quanto para as últimas. Nota-se que as tensões também se localizaram

nas mesmas áreas, com a diferença de que ter um maior número de células permitiu que a tensão se dissipasse. O valor máximo de deformação para a CB8 que foi de 7,6 um valor muito grande comparado com a FB6 foi de 0,027 (280 vezes menor).

## 4.6

### Visualização 3D das amostras analisadas na PUC-Rio

A Figura 4.18 mostra as imagens 3D da amostra CB8, tomografada na PUC-Rio, utilizando o porta-amostras desenvolvido com aplicação de carga de 124KPa, 250KPa e 1250KPa. Para uma resolução de  $3\mu\text{m}$ .

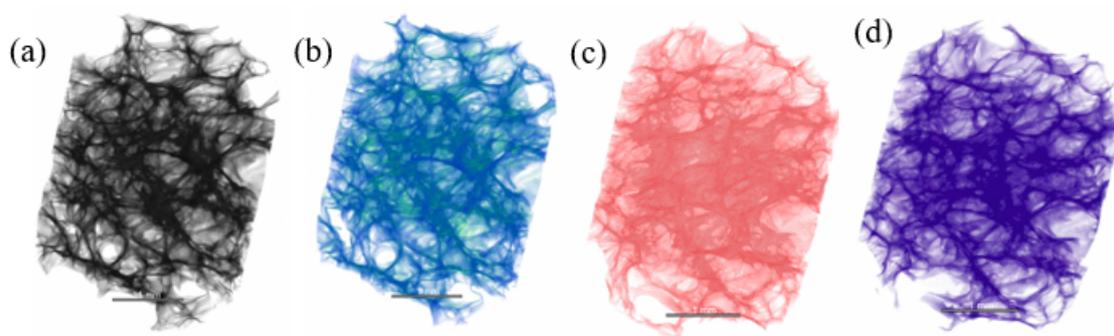


Figura 4.18: Visualização 3D da amostra CB8 para os estágios: (a) inicial, (b) 124KPa, (c) 250KPa e (d) 1250KPa

É possível identificar que a espuma sofreu uma deformação muito sutil, devido principalmente a que as células praticamente não alteraram sua forma e tamanho. Estas imagens estão representadas por cores, a cinza representa a imagem sem deformação nenhuma, e a azul a deformação de 124KPa, e assim por diante.

#### 4.6.1

##### Discriminação das células das amostras analisadas na PUC-Rio

O processo de segmentação *watershed* aplicado à amostra CB8 é exemplificado na Figura 4.19. Iniciou com a separação das células (Figura 4.19(a)) e das paredes (Figura 4.19(b)), logo a seleção das sementes (Figura 4.19(c)), continuando com a ROI invertida do mapa de distâncias (Figura 4.19(d)), finalizando com o resultado da multiROI (Figura 4.19(e)), para a amostra inicial.

Foi escolhido um objeto em particular e mapeado o seu comportamento ao ser deformado (Figura 4.20).

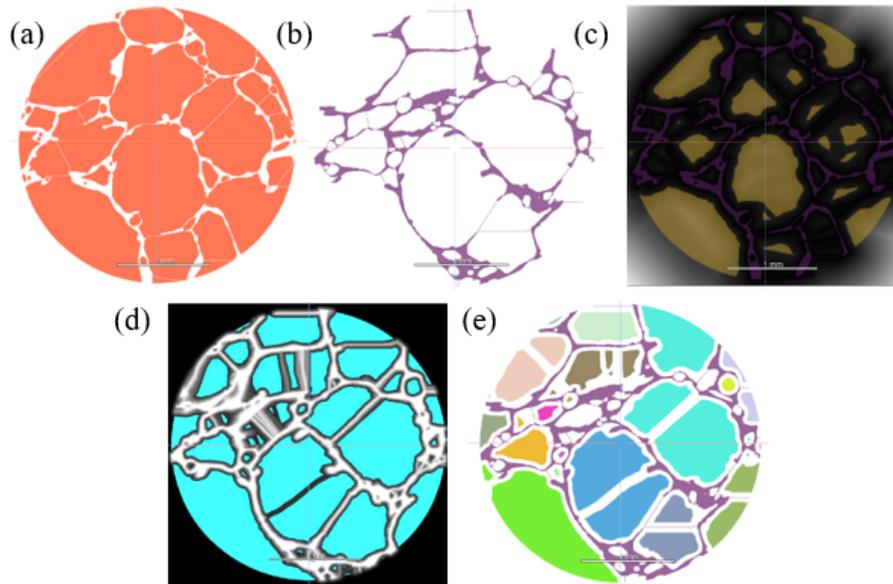


Figura 4.19: Visualização do resultado em cada etapa do processo para a segmentação por *watershed* para a CB8 analisada na PUC-Rio: (a) segmentação das células, (b) representação das paredes, (c) seleção das sementes e (d) resultado da multiROI.

Estes resultados identificam a presença de células grandes dentro da estrutura, que mudaram com a deformação.

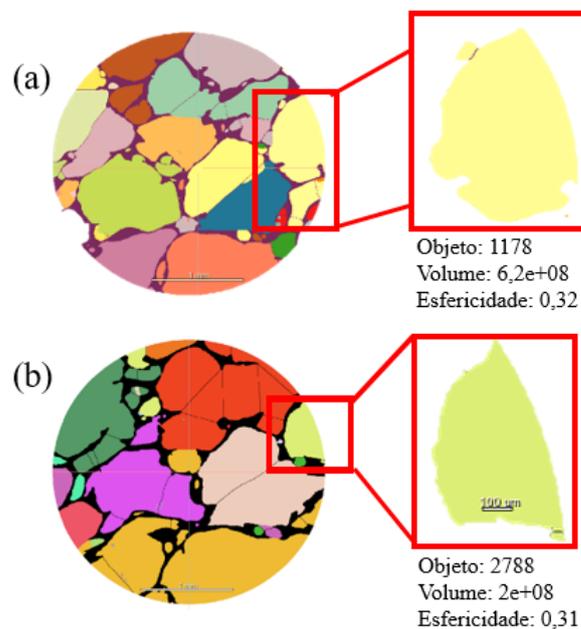


Figura 4.20: Visualização do resultado da segmentação por *watershed* para a CB8 analisada na PUC-Rio: (a) inicial e (b) no último estágio de deformação (1250KPa).

O objeto analisado correspondia à seção transversal 1178 no estado inicial (Figura 4.20(a)), com uma esfericidade de aproximadamente 0,33 e possuía um volume maior do que no estado deformado (Figura 4.20(b)) e este último correspondia ao objeto 2788 mantendo o mesmo valor de esfericidade. Esta análise não foi realizada para a amostra FB6 devido a problemas experimentais. Durante a tomografia para o estágio sem compressão, notou-se que o pistão da câmara de ensaios havia se deslocado e comprimido a amostra, mascarando os resultados.

#### 4.7 Discussão

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados médios obtidos para a amostra CB8 (Figura 4.13) para o número de células, volume, o feret médio, razão de aspectos e esfericidade. Neste caso pode-se observar que a medida que o material foi deformado, o número de células aumentou. Acredita-se que células maiores reduziam de tamanho, possivelmente formando células menores. Esta hipótese pode ser verificada na Figura 4.10 e também pelos dados dessa Tabela 4.2, que mostra uma diminuição volume médio das células com a deformação.

Tabela 4.2: Amostra CB8 - Número de células e valores médios dos parâmetros de tamanho e forma em função do estágio de deformação

Estágio [mm]	Número Células	Volume médio	Diâmetro feret médio	Razão de Aspectos	Esfericidade
0	62024	8,51E+07	468	0,40	0,44
0,5	62608	8,34E+07	465	0,39	0,44
1	65721	8,29E+07	463	0,39	0,44
2	66164	7,73E+07	473	0,39	0,43
4	67309	7,62E+07	478	0,41	0,44
6	69224	6,99E+07	487	0,42	0,43

Para o feret médio, os valores oscilam, mas mostram um pequeno aumento com a deformação. A razão de aspectos e a esfericidade se mantiveram praticamente contantes.

A mesma análise foi realizada para a amostra FB6 (Figura 4.14). Pode-se observar na Tabela 4.3 que o comportamento foi muito parecido ao da CB8. O número de células cresceu com a deformação, com uma redução concomitante do volume médio e do feret, exceto pelo último estágio (4,5 mm) que apresentou

forte redução do número de células e aumento do diâmetro e do feret médios. Razão de aspectos e esfericidade não variaram com a deformação.

Tabela 4.3: Amostra FB6 - Número de células e valores médios de tamanho e forma em função do estágio de deformação

Estágio [mm]	Número Células	Volume médio	Diâmetro feret médio	Razão de Aspectos	Esfericidade
0	350531	1,59E+08	231	0,47	0,46
0,5	352265	1,58E+08	230	0,47	0,46
1	356546	1,56E+08	229	0,47	0,46
1,5	377218	1,49E+08	224	0,46	0,46
3	420868	1,26E+08	224	0,47	0,48
4,5	328393	1,58E+08	244	0,48	0,46

Na Figura 4.21 são apresentados os gráficos de número de células, volume e razão de aspectos médios para as deformações compreendidas entre 0mm e 1mm, para as amostras CB8 e FB6.

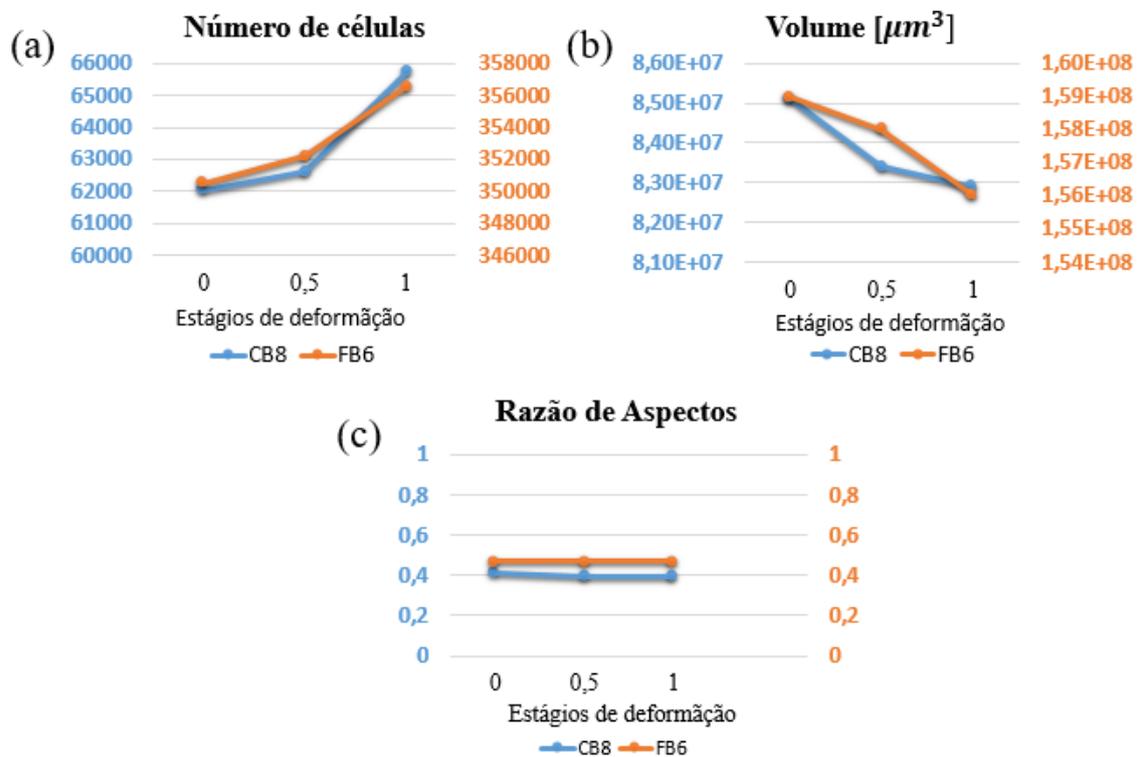


Figura 4.21: Comparação do número de células, volume médio e razão de aspectos média para CB8 e FB6.

O número de células cresceu 5,9% e 1,7% para CB8 e FB6, enquanto o volume médio diminuiu 2,6% e 1,9%, respectivamente. A razão de aspectos e a

esfericidade (Figura 4.22) mantiverem-se constantes nos dois casos. Conforme a Figura 4.22, o diâmetro feret médio variou 1,1% e 0,9%, para CB8 e FB6, respectivamente.

A informação obtida a partir da implementação da metodologia mostra que é possível mapear a deformação de uma espuma polimérica, submetida a um ensaio mecânico in situ. Basta ter a possibilidade de fazer por estágios, embora estas espumas baseadas em polióis de origem natural não apresentem uma morfologia homogênea como no caso de espumas produzidas com base no petróleo.

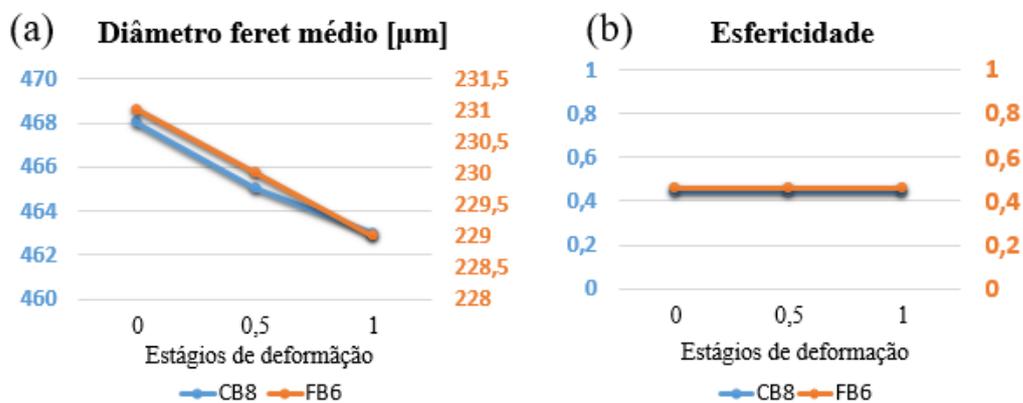


Figura 4.22: Comparação do diâmetro feret médio e da esfericidade média para CB8 e FB6.

## 5

### Conclusões e trabalhos futuros

Esta tese teve como objetivo desenvolver uma metodologia de análise para amostras de espumas de poliuretano de origem vegetal. A metodologia baseou-se na caracterização tridimensional da microestrutura utilizando  $\mu$ CT, análise de imagens 3D, ensaios mecânicos *in situ* e DVC.

Foi estabelecido este estudo para corpos de provas que seguiram as mesmas condições tanto na aquisição quanto no processamentos. Foi definida uma rotina dividida em duas etapas (seção 3), com a intenção de obter a informação quantitativa das imagens tomografadas.

Os resultados levam às seguintes conclusões específicas:

- I Uma grande diferença microestrutural entre as amostras estudadas. A amostra CB8 apresentou células com diâmetro médio cerca de 2X maior do que a amostra FB6. Isto é verificado a partir das imagens de MEV e de  $\mu$ CT.
- II Esta diferença de tamanhos é coerente com a resposta mecânica mais rígida da amostra FB6 em comparação com a amostra CB8 nos ensaios *in situ* e nos resultados de DVC.
- III As imagens obtidas também indicam um material bastante não-homogêneo, com grande dispersão de tamanho e tipos de células.

A principal dificuldade encontrada teve a ver com a detecção efetiva das paredes entre células, muitas vezes abaixo do limite de resolução da técnica de  $\mu$ CT.

Para lidar com esta limitação foram testados dois enfoques: em primeiro lugar, a utilização do método de Watershed para completar paredes incompletas. Os resultados indicam uma grande sensibilidade aos parâmetros de processamento das imagens. No software FIJI a aplicação do método é totalmente automática, mas se aplica apenas a cada camada 2D. No software DragonFly o processo é 3D, mas dependente de parâmetros definidos pelo usuário. É provável que o Watershed tenha criado fronteiras falsas e gerado um grande número de objetos espúrios pequenos. Uma análise mais completa dos dados exigirá uma filtragem cuidadosa por tamanho.

Em segundo lugar, o emprego de um microtomógrafo de melhor resolução, com amostras menores em uma câmara de ensaios mecânicos *in situ* especialmente desenvolvida para este trabalho. As imagens obtidas foram muito superiores, revelando detalhes muito mais finos das paredes. Infelizmente, não houve tempo hábil para corrigir os defeitos de funcionamento/operação desta câmara, o que impediu a obtenção de resultados comparando diferentes estados de compressão.

## 5.1

### Trabalhos futuros

Como proposta para futuros trabalhos, distinguiu-se:

- I A necessidade de melhorar o sistema de ensaio *in situ* e diferentes resoluções que o equipamento possua.
- II Para melhor determinar possíveis aplicações dos materiais, sugere-se a realização de outros tipos de ensaios (e.g.: térmico e sonoro).
- III Repetir a metodologia de estudo desenvolvida para outro tipos de espumas a base de polióis de origem vegetal.

## 6 Anexos

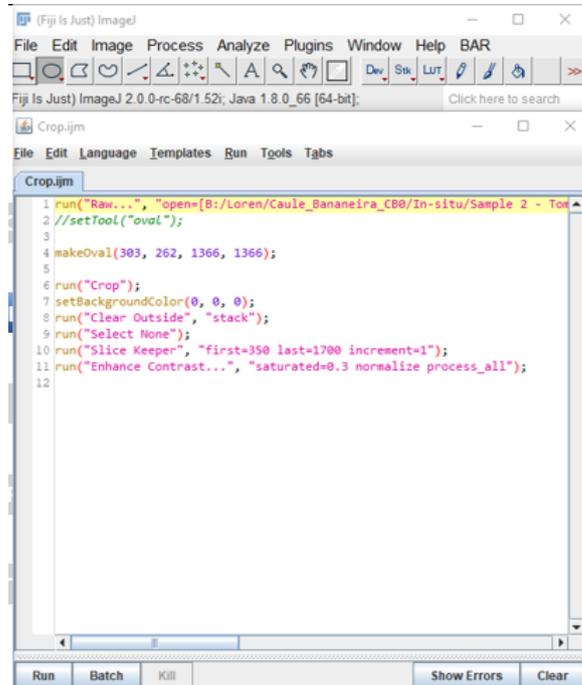


Figura 6.1: Macro para a rotina de PADI no *software ImageJ*.

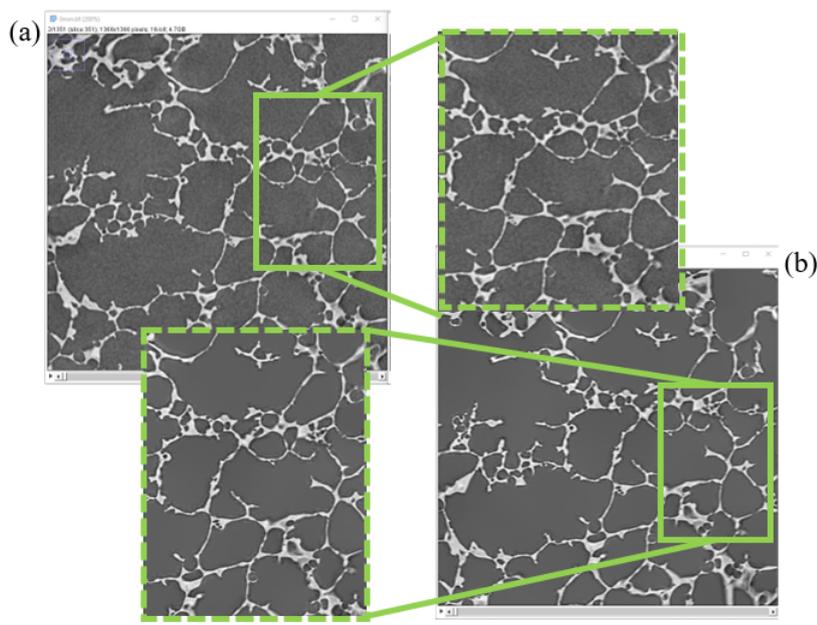


Figura 6.2: Comparação da: (a) imagem sem filtro e (b) filtrada obtida no *ImageJ*.

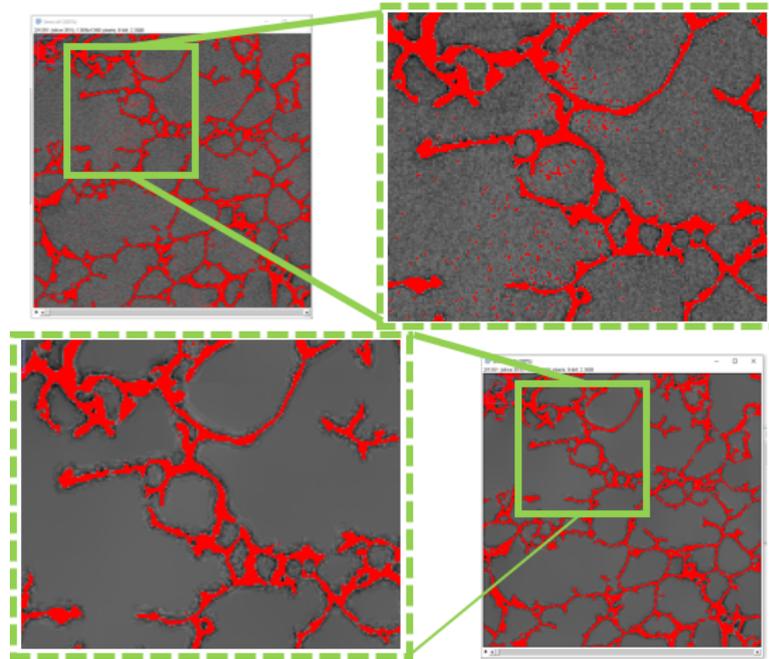


Figura 6.3: Comparação da escolha do limiar de segmentação para: (a) a imagem sem filtro e (b) a filtrada obtida no *ImageJ*.

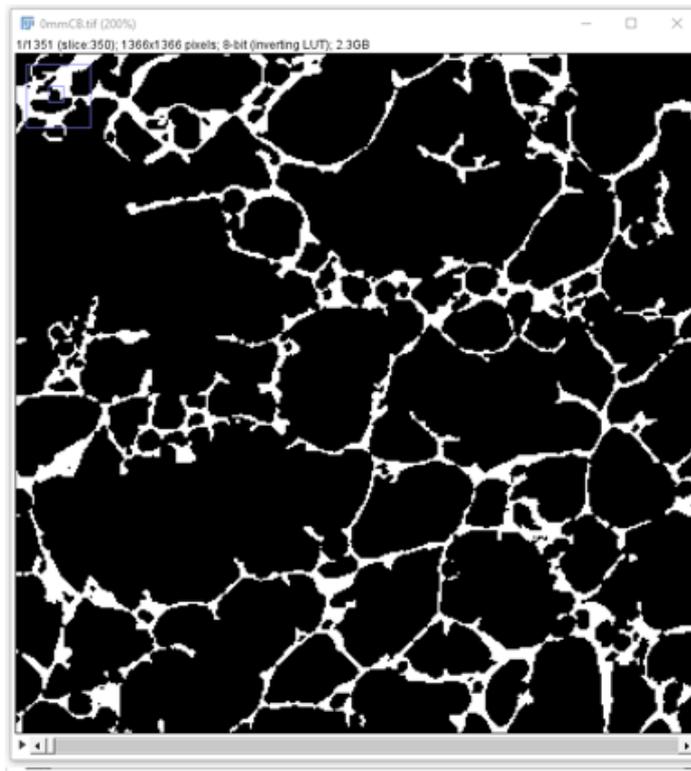


Figura 6.4: Resultado da segmentação obtida no *software ImageJ*.

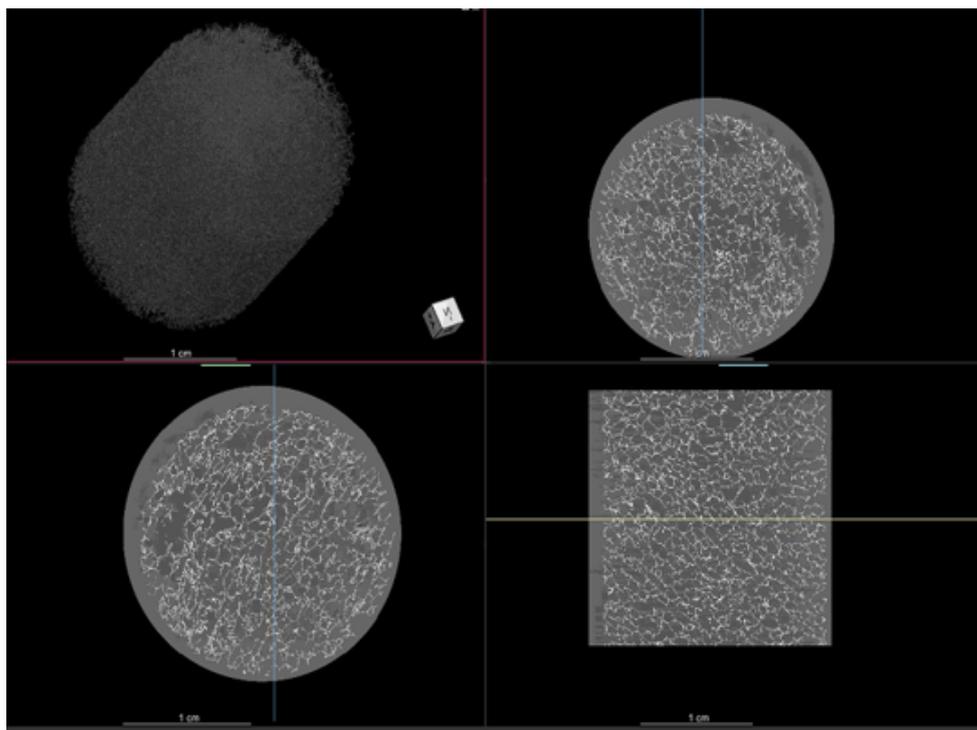


Figura 6.5: Apresentação da imagem CB8 no *software DragonFly 4,1*.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1621932/CA

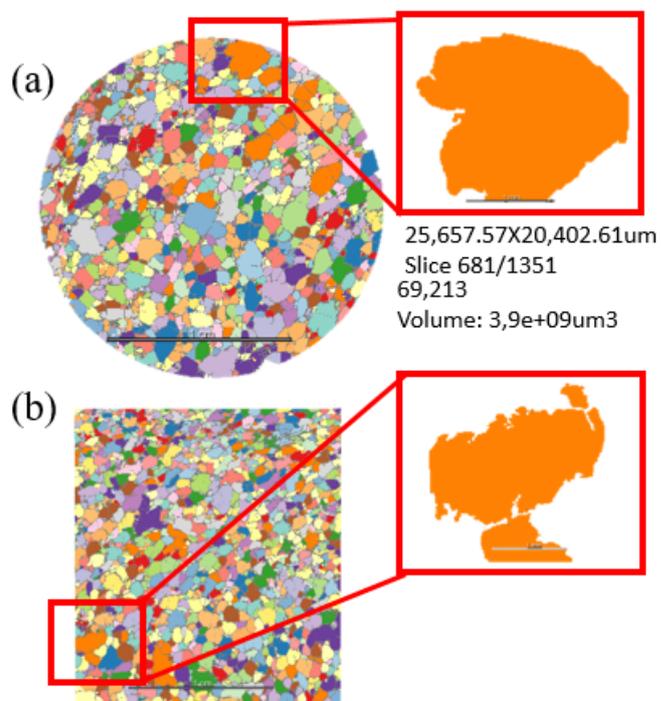


Figura 6.6: Seleção de um objeto e vista desde duas perspectivas no *software DragonFly 4.1*.

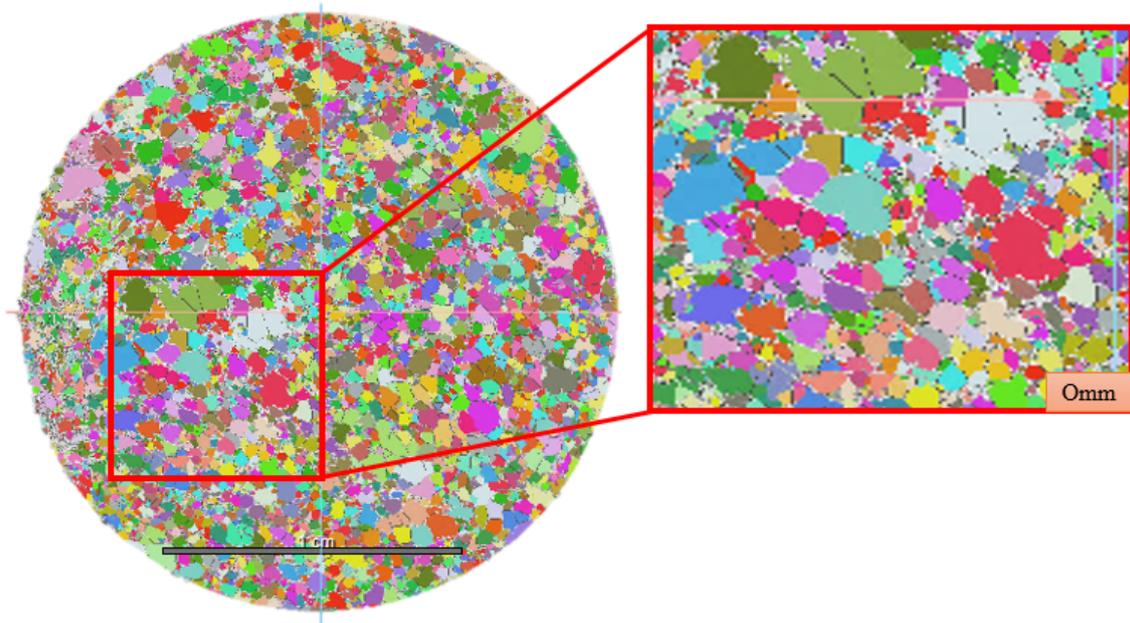


Figura 6.7: Resultado *watershed* para a amostra FB6 analisada na BAM.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1621932/CA

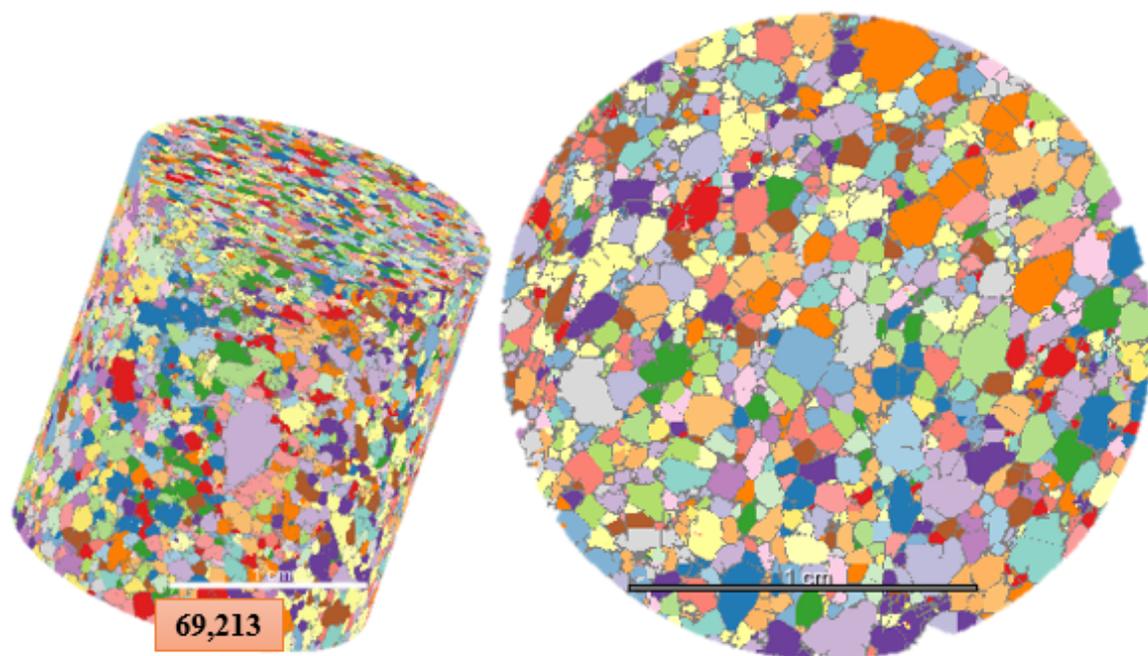


Figura 6.8: Resultado *watershed* para a amostra FB6 analisada na BAM, com uma *LUT* diferente.

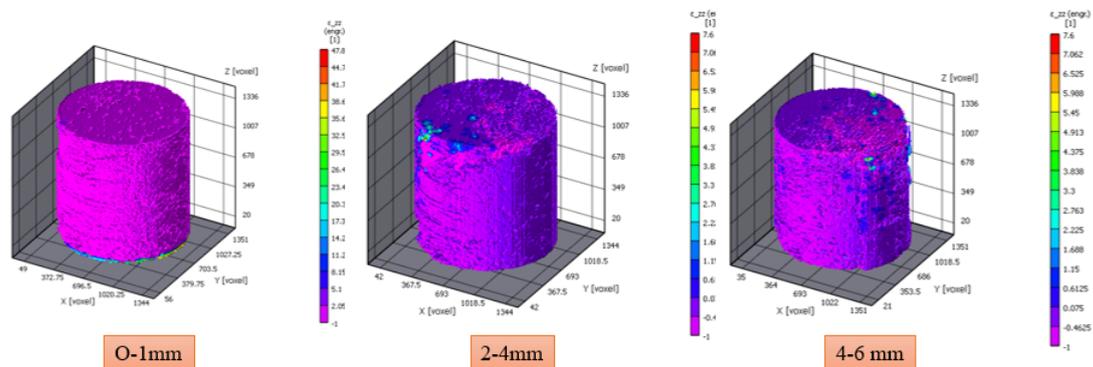


Figura 6.9: Comparação da deformação para os diferentes (estágios descritos na imagem) no *software VIC-Volume*.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1621932/CA

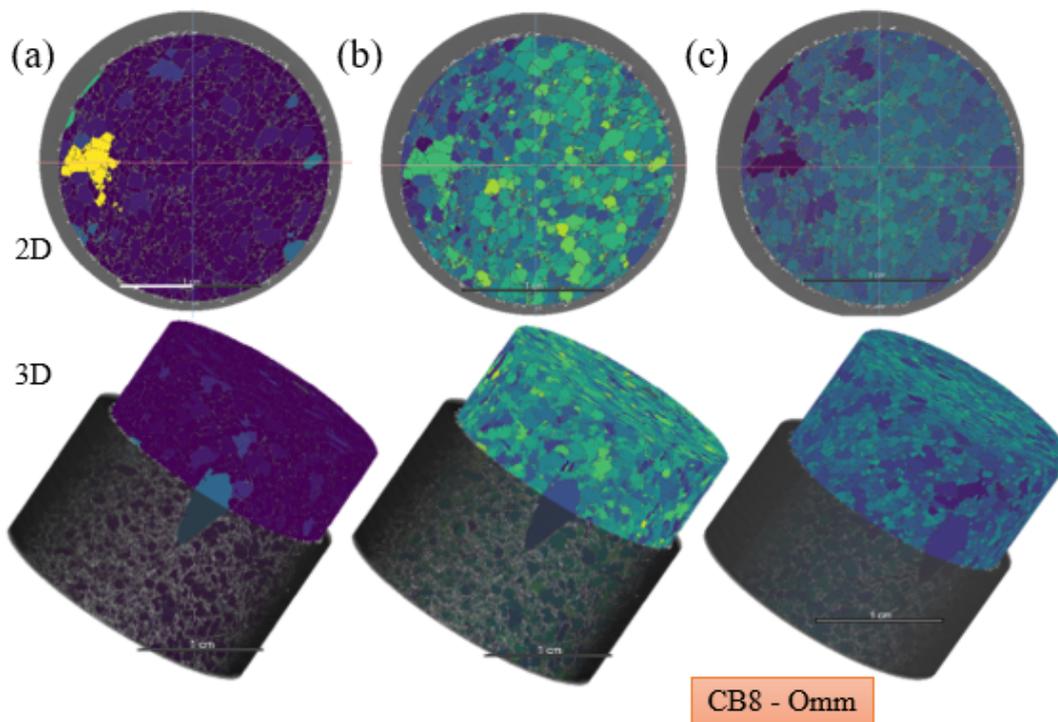


Figura 6.10: Visualização da medição de aspectos para a amostra CB8 (BAM): (a) Volume, (b) Razão de aspectos e (c) esfericidade.

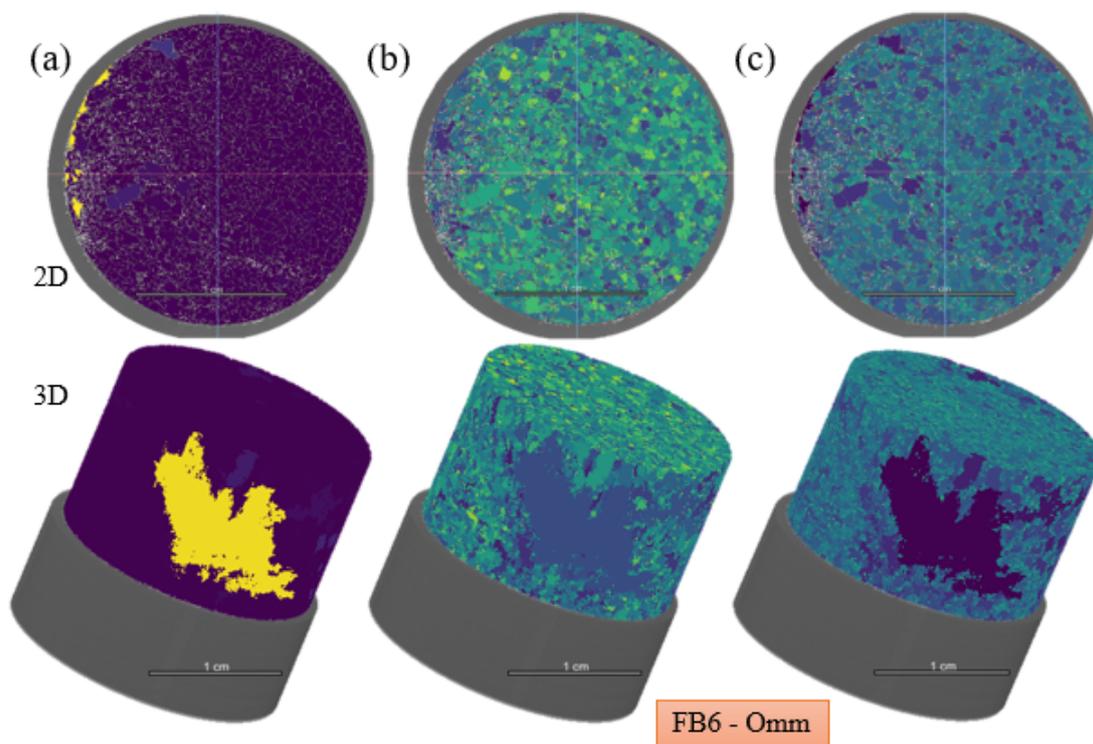


Figura 6.11: Visualização da medição de aspectos para a amostra FB6 (BAM): (a) Volume, (b) Razão de aspectos e (c) esfericidade.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1621932/CA

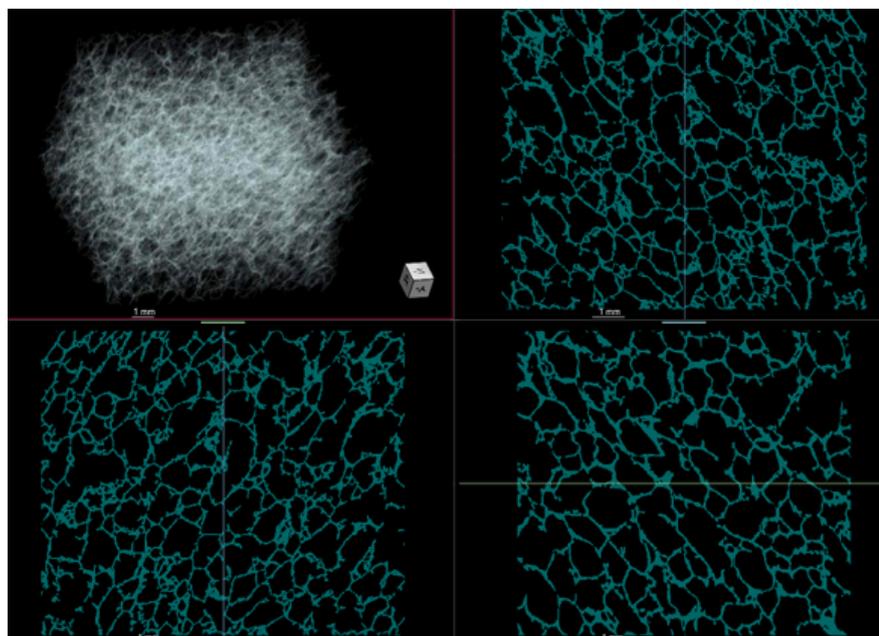


Figura 6.12: Visualização do recorte o *crop* nos diferentes planos no *software DragonFly 4.1*.

## 7

### Referências bibliográficas

- [1] CALIRI JUNIOR, M. F.. **Numerical simulation of anisotropic polymeric foams**. Latin American Journal of Solids and Structures, 1:1–21, 2010. (document), 1, 1, 2.1.2, 2.2, 2.1.2, 2.3, 2.1.3, 2.1.4, 2.1.4, 2.1, 2.1.4, 2.1.4.1
- [2] LEE, S.T. AND RAMES, N. S.. **Polymeric Foams: Mechanisms and Materials**. CRC Press LLC, London, New York, Washington, D.C., iv serie edition, 2004. 1, 1, 2.1
- [3] VILAR, W. D.. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Vilar Consultoria Técnica, 2002. Acesso em:dezembro. 1, 1, 2.1.2, 2.1.2, 2.1.3, 2.1.3.1, 2.1.3.2, ▷, ▷, ▷, ▷, 2.1.3.3
- [4] THOMSON, T.. **Polyurethanes as specialty chemicals - principles and applications**. CRC Press, 1a Ed.:12, 2006. (document), 1, 1, 2.1.2, 2.14
- [5] GAMA, V. V.; FERREIRA, A. AND BARROS TIMMONS, A.. **Polyurethane foams: Past, present and future**. Material: MDPI, 11:1–35, 2018. 1, 2.1.2
- [6] LOPES, A. H.. **Metodologia de dupla energia aplicada a microtomografia computadorizada**. Tese de doutorado em engenharia nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2015. (document), 1, 2.2, 2.12, 2.2, 2.2, 2.13
- [7] CRISTIANA ALMEIDA B. S.. **Medição de deformações através da técnica de correlação digital de imagem**. Tese de doutorado em departamento de engenharia mecânica e industrial, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2017. 1
- [8] AVÓ DE ALMEIDA MARIA INÊS. **Comportamento estrutural de painéis sanduíche compósitos para aplicações na indústria da construção**. Dissertação de mestrado em departamento de engenharia civil, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2017. 1
- [9] SANTOS, A. H. A.; PITANGUEIRA R. L. S.; RIBEIRO G. O. AND CALDAS R. B.. **Study of size effect using digital image correlation**. Ibracon Structures and Materials Journal, 8:9, 2015. 1

- [10] MERCEDES S., J. C.. **Correlação de imagens digitais**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1991. 1
- [11] CANEVAROLO JR, SEBASTIÃO V.. **Ciência dos Polímeros**. Artliber Editora Ltda, SP, Brasil, segunda edição, 2006. (document), 2.1, 2.1.1, ▷, ▷, ▷, ▷, ▷, ▷, 2.1.1, 2.1
- [12] NEXTFUE. **Espuma de poliuretano a partir de polioli fabricado con aceite de soja**. Biodiesel argentina noticias sobre biodiésel y energias renovables, 2011. Acesso em: setembro. 1
- [13] NÚCLEO DE TECNOLOGIA DO PLÁSTICO. **Apostila de ciência e comportamento dos materiais plásticos i**. SENAI SP, 1:1–8, 2012. 2.1.1, ▷, ▷, ▷, ▷, ▷, ▷, 4.2
- [14] ALVES DE SOUZA. L.. **Classificação dos polímeros**. ME, 2018. Acesso em: 2019. 2.1.1, ▷, ▷, ▷, ▷, ▷, ▷
- [15] OLIVEIRA, M. AND D.SC. FERNANDO GOMES. **Polímeros, suas aplicações e as áreas de formações técnicas e acadêmicas**. Publicações Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 1:45, 2015. (document), 2.1.1, 2.1
- [16] SERVES, V.. **Espumas flexíveis de poliuretano à base de poliois de óleo de mamona etoxilado**. Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, 2007. 2.1.2
- [17] STEINMETZ SOARES, M.. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2012. 2.1.2
- [18] MARVI-MASHHADI, M.; LOPES, C.S. AND LLORCA, J.. **Effect of anisotropy on the mechanical properties of polyurethane foams: An experimental and numerical study**. *Mechanics of Materials*, 124:67, 2018. 2.1.2
- [19] TECNOLOGIA DE MATERIAIS. **Espumas poliméricas**. TM, 2013. Acesso em: Maio de 2019. (document), 2.1.2, 2.1.2, 2.1.3, 2.1.3.1, 2.7, 2.1.3.2, ▷, ▷, ▷, ▷, 2.1.3.3
- [20] ROKICKI, G.; PIOTROWSKA, A.. **A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols**. *Polymer*, 43:2927–2935, 2002. 2.1.2, 2.1.2, 2.1.3

- [21] S. CORDEBELLO, FÁTIMA. **Polímeros do futuro – tendências e oportunidades: Palestras técnicas (ii)**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 13:E4–E43, 2003. 2.1.2, 2.1.2, 2.1.3
- [22] MARTINS M., R... **Desenvolvimento de uma estrutura sanduíche de base polimérica, produzida com resíduos das indústrias de mineração e metalurgia, para aplicação como painel divisório de ambientes internos na construção civil**. Tese de doutorado em engenharia de recursos naturais da amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016. 2.1.2
- [23] MATSUMURA, S; SOEDA, Y; TOSHIMA, K.. **Perspectives for synthesis and production of polyurethanes and related polymers by enzymes directed toward green and sustainable chemistry**. Applied Microbiology and Biotechnology, 70:12–20, 2006. 2.1.2
- [24] FIBERGLASS, TITLE = ESPUMAS DE POLIURETANO, H. . F., 2018. Acesso em:Maio de 2019. 2.1.2
- [25] OCHAI, B.; INOUE, S. AND ENDO, T.. **One-pot non-isocyanate synthesis of polyurethanes from bisepoxide, carbon dioxide, and diamine**. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 54:418–423, 2000. 2.1.2
- [26] MILLS, NJ. **Polymer Foams Handbook: Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide**. Rapra Technology Ltd., Shawbury, UK, 2007. (document), 1.1, 2.1.2
- [27] YEBO, L.; XIOLAN, L. AND SHENGJUN, H.. **Bio based Polyols and Polyurethanes**. Springer Link, Wooster, Ohio, USA, primeira edição edition, 2015. 2.1.2, 2.1.3, 2.1.3.1, 2.1.3.2
- [28] BR PETROBRAS. **Óleos agrícolas**. Petrobras Distribuidoras, 2019. Acesso em:agosto. 2.1.2, ▸, 2.1.3.3
- [29] M. MARVI-MASHHADI, C. S. LOPES, J. LLORCA. **Effect of anisotropy on the mechanical properties of polyurethane foams: an experimental and numerical study**. Mechanics of Materials, 1:1–32, 2018. 2.1.2
- [30] BRUNA R. FRENNER; MATHEUS V. G. ZIMMERMANN; MICHELLE P. SILVA AND ADEMIR J. ZATTERA. **Avaliação morfológica de espumas de poliuretano com diferentes densidades para utilização como**

- adsorvente de óleos. 22<sup>o</sup> CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22:1–12, 2016. 2.1.2
- [31] GIBSON, L. J. AND ASHBY, M.. **Cellular solids: structures and propertie**. Press-Headington Hill Hall, England, Pergamon, primeira edição edition, 1988. (document), 2.1.2, 2.5, 2.1.4, 2.1.4, 2.1, 2.1.4, 2.1.4, 2.10, 2.1.4.1, 2.1.4.1, 2.2
- [32] ALINEJAD, M.; HERY, C.; NIKAFSHAR, S.; GONDALIYA, A.; BAGHERI, S.; CHEN, N.; SINGH, S. K.; HODGE, D. B. AND NEJAD, M.. **Lignin-based polyurethanes: Opportunities for bio-based foams, elastomers, coatings and adhesives**. Polymers (MPDI), 11:1–21, 2019. 2.1.2, 2.1.3.2
- [33] M. V. G. ZIMMERMANN. **Espumas poliméricas reforçadas com celulose**. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. (document), 2.1.2, 2.1.3, I, II, III, 2.6, 2.8, 2.9, 2.1.4, 2.1.4.1, 2.11
- [34] CALIRI JUNIOR, M. F.. **Modelos de material para espumas poliméricas aplicadas a estruturas aeronáuticas em material compósito sanduíche**. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. (document), 2.1.2, 2.1.3, I, II, III, 2.1.3.2, 2.1.4, 2.1.4, 2.1, 2.1.4, 2.1.4.1, 2.1.4.1, 2.2, 2.11
- [35] SOARES STEINMETZ, M.. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012. (document), 2.1.2, 2.4, 2.1.2
- [36] MAYORCA P., Y. S.. **Correlação digital de imagens para medições de deslocamento em vidas em balanço**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras - MG, Engenharia de Sistemas e Automação, 2016. (document), 2.3, 2.3, 2.3, 2.16, 2.17
- [37] CRISTIANA ALMEIDA B. S.. **Medição de deformações através da técnica de correlação digital de imagem**. Tese de doutorado em departamento de engenharia mecânica e industrial, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2017. (document), 2.3, 2.3, 2.15, 2.3, 2.16, 2.17
- [38] SANTOS, A. H. A.; PITANGUEIRA R. L. S.; RIBEIRO G. O. AND CALDAS R. B.. **Study of size effect using digital image correlation**. Ibracon Structures and Materials Journal, 8:9, 2015. (document), 2.3, 2.3, 2.3, 2.16

- [39] MERCEDES S., J. C.. **Correlação de imagens digitais**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1991. (document), 2.3, 2.3, 2.3, 2.16
- [40] FORBERG, F.. **X-ray microtomography and digital volume correlation for internal deformation and strain analysis**. Tese de doutorado, Lulea University of Technology, Curitiba, 1991. (document), 2.4, 2.18, 2.4.1, 2.4.1.1, 2.19, 2.4.1.1, 2.4.1.2, 2.20, 2.4.1.2, 2.4.1.2, 2.4.1.2, 2.4.2
- [41] BAY, B.K.; SMITH, T.S., FYHRIE AND D.P., SAAD, M.. **Digital volume correlation: three-dimensional strain mapping using x-ray tomography**. *Experimental Mechanics*, 3:217–226, 1999. 2.4.1.2, 2.4.1.2, 2.4.1.2, 2.4.1.2, 2.4.2, 2.4.2
- [42] BAY, B.K.. **Methods and applications of digital volume correlation**. *Journal of Biomechanics*, 43:745, 2008. (document), 2.4.1.2, 2.4.1.2, 2.4.1.2, 2.4.1.2, 2.4.2, 2.4.2, 2.23, 2.4.2, 2.24
- [43] E.VERHULP; B.VAN RIETBERGEN AND R.HUISKES. **A three-dimensional digital image correlation technique for strain measurements in microstructures**. *Journal of Biomechanics*, 37:1313–1320, 2004. (document), 2.4.2, 2.21, 2.4.2
- [44] MATTHEW D. MONTMINY A; ALLEN R. TANNENBAUM B AND CHRISTOPHER W. MACOSKO A. **The 3d structure of real polymer foams**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280:202–211, 2004. (document), 2.4.2, 2.22, 2.4.2
- [45] E., SADEK AND NA., FOUAD. **Finite element modeling of compression behavior of extruded polystyrene foam using x-ray tomography**. *Journal of Cellular Plastics*, 49:161–191, 2013. (document), 2.4.2, 2.25
- [46] P., FERKL; M., TOULEC; E., LAURINI; S., PRICL; M., FERMEGLIA; S., AUFFARTH; B., ELING; V., SETTELS AND J., KOSEK.. **Multi-scale modelling of heat transfer in polyurethane foams**. *Journal Chemical Engineering Science*, 172:323–334, 2017. (document), 2.4.2, 2.26, 2.4.2, 2.4.2
- [47] S., PEREZ-TAMARIT; E., SOLORZANO A.; A., HILGERB; I., MANKEB AND M.A., RODRIGUEZ-PEREZA. **Multi-scale tomographic analysis of polymeric foams: A detailed study of the cellular structure**. *European Polymer Journal*, 109:169–178, 2018. (document), 2.4.2, 2.27, 2.4.2, 2.28, 2.4.2, 4.4

- [48] VAN DIJIK, N. P.; WU, D.; PERSSON, C. ANDA ISAKSSON, P.. **A global digital volume correlation algorithm based on higher-order finite elements: Implementation and evaluation.** International Journal of Solids and Structures, 168:211–227, 2019. 2.4.2
- [49] TAKANO D.; LENOIR N.; OTANI J.; AND STEPHEN A. H.. **Localised deformation in a wide grained sand under triaxial compression revealed by x ray tomography and digital image correlation.** ELSEIVER: Soils and Foundations, 55:10, 2015. 2.4.2
- [50] EMMANUEL, P.. **Materiais compósitos.** Passedireito, 2012. Acesso em: Abril de 2012. 2.4.2
- [51] PIERINI GAGLIANDO D.; AND TADEU MASCIA N.. **Análise de estruturas sanduíche: parâmetros de projeto.** Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – FEC, São Paulo - SP, universidade estadual de campinas unicamp edition, 2010. 2.4.2
- [52] SHENGJUN HU AND YEBO LI. **Polyol and polyurethane foams from base-catalyzed liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glucerol: Effects of crude glycerol impurities.** ELSEVIER: Industrial Crops and Products, 57:188–194, 2014. 3.2, 3.2
- [53] BRENNO S. LEITE; MATHEUS T.D. FIGUEIREDO; SIBELE A. F.LEITE, CAMILA S. CARRIÇO AND VÂNIA M. D. PASA. **Polyol and foam production from lemon bagasse liquefaction.** AIDIC The Italian Association of Chemical Engineering, 65, 2018. 3.2, 3.2
- [54] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **Annual book of ASTM Standards.** EUA, v. 08.01 edition, 1990. (document), 3.2.1, 3.6, 3.2.1
- [55] MOURÃO, R. P. AND NETO, M. M.. **Caracterização de espuma polimérica para uso em embalagens para transporte de rejeitos radioativos.** Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Acesso em: dezembro. (document), 3.2.1, 3.6, 3.2.1
- [56] AUGUSTO D.S., S.. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos.** Blucher, 5ta ed. edition, 1982. (document), 3.2.1, 3.6, 3.2.1
- [57] AME. **Máquina universal de ensaio - ame.** Acesso em: Abril de 2015. (document), 3.2.1, 3.6

- [58] DEBEN. **user manual: Ct5000 5kn in-situ tensile stage for µxct applications**. DEBEN. Acesso em: fevereiro de 2020. 3.2.2.1
- [59] CÂMARA DE ENSAIOS. **Ensaaios mecânicos de materiais metálicos**. Blucher, 5ta ed. edition, 1982. 3.2.3.1
- [60] GE VTOMEX. **User's Guide**. BAM, Alemanha, ge vtomex edition, 2015. 3.2.2
- [61] ZEISS. **XRM Flat Panel User's Guide**. Carl Zeiss X-ray Microscopy, Pleasanton, USA, xradia versa 11.x edition, 2015. (document), 3.2.3, 3.9
- [62] OGÊ MARQUES FILHO, AND VIEIRA NETO, H.. **Processamento Digital de Imagens**. Brasport, 331, 2 edition, 1999. (document), 3.3, 3.11
- [63] MARTINS GOMES, O.. **Processamento e análise de imagens aplicados à caracterização automática de materiais**. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001. 3.3
- [64] IMAGEJ. **Tutorials and examples**. Acesso em: Abril de 2019. 3.3, 3.3, 3.3, 3.3, 3.4, 3.4, ▷
- [65] DRAGONFLY. **Tutorials and examples**. Object Research Systems, 2019. Acesso em: Março de 2019. 3.3, 3.4, ▷, ▷, ▷, ▷
- [66] VIC-VOLUME. **Reference manual**. Correlated Solutions, 2019. Acesso em: Março de 2019. (document), 3.5, 3.20, 3.5, 3.5, 3.5, 3.5, 3.5
- [67] PRESAS M., M.. **Comportamiento mecânico de materiales celulares de caburo de silicio**. Departamento de ciencias de Materiales, Madrid, universidad politécnica de madrid edition, 2008. 4.3