



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FRANCIELEN KUBALL SILVA

**SÍNTESE DA NANOPARTÍCULA DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO A PARTIR DO  
RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO PARA APLICAÇÃO COMO  
AGENTE ANTICHAMA EM MATERIAIS POLIMÉRICOS**

FLORIANÓPOLIS

2019

Francielen Kuball Silva

**SÍNTESE DA NANOPARTÍCULA DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO A PARTIR DO  
RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO PARA APLICAÇÃO COMO  
AGENTE ANTICHAMA EM MATERIAIS POLIMÉRICOS**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella.  
Coorientadora: Prof. Dra. Maria Ana Pignatell Marcon Martins.

Coorientadora: Prof. Dra. Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa.

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva, Francielen Kuball

Síntese da nanopartícula de hidróxido de alumínio a partir do resíduo de anodização de alumínio para aplicação como agente antichama em materiais poliméricos / Francielen Kuball Silva ; orientador, Humberto Gracher Riella, coorientador, Maria Ana Pignatel Marcon Martins, coorientador, Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa, 2019. 130 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, , Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Resíduo de anodização. 3. Nanopartícula de alumínio. 4. Retardante de chama. 5. Polietileno. I. Gracher Riella, Humberto . II. Pignatel Marcon Martins, Maria Ana. III. Aparecida Antunes Boca Santa, Rozineide IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Francielen Kuball Silva

**Síntese de nanopartículas de hidróxido de alumínio a partir do resíduo de anodização de alumínio para aplicação como agente antichama em materiais poliméricos**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Gilson Rocha Reynaldo, Dr.  
Universidade do Sul de Santa Catarina

Prof. Thiago Fernandes de Aquino, Dr.  
Faculdade SATC

Prof. Marcos Marcelino Mazzucco, Dr.  
Universidade do Sul de Santa Catarina

Profa. Heloísa Regina Turatti Silva, Dra.  
Universidade do Sul de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química obtido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dra Cíntia Soares  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade  
Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador

Florianópolis, 29 de agosto de 2019.

Este trabalho é dedicado à minha vó Nilzete, com muito amor e carinho, pelo incentivo durante esta caminhada.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e pela família maravilhosa que me concedeu.

Aos meus pais e meus avôs, sempre presentes, pela formação e apoio.

Ao Ranieri, meu companheiro, que me apoiou e auxiliou durante todo este processo, que teve paciência em ouvir minhas angústias e queixas, incentivando-me sempre com tanto carinho e, que acima de tudo, soube lidar com as variações de humor durante a elaboração da tese.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Humberto Gracher Riella, pela imensa paciência disponibilizados durante a realização deste trabalho e por toda a contribuição dada a este estudo, além da oportunidade que me foi dada ao me aceitar como sua orientanda.

À professora Maria Ana, minha coorientadora, que acompanhou minha formação desde a graduação, por muitas vezes ter exercido o papel de mãe para além de professora, por todas as oportunidades, conversas, incentivos e paciência. Minha eterna gratidão.

À professora Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa, minha coorientadora, pela paciência e dedicação para com as minhas dificuldades.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos passados durante todo o curso.

Aos grandes amigos que fiz durante a realização das disciplinas, Larissa Bento Bortolatto, Daniela de Nez e Filipe Freitas, pelas longas horas em que estudamos juntos, para além da sala de aula e pelas longas viagens até Florianópolis, muitos estudos e muitas risadas compartilhadas. Entre outros, os quais por uma razão ou outra não tenham sido citados.

Aos colegas do Laboratório Materiais e Computação Científica, em especial ao amigo Domingos Lusitâneo Pier Macuvele, por todo o apoio dado nos momentos mais difíceis, pelo incentivo e ajuda dada durante a realização deste trabalho e por acreditar na minha capacidade.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), em especial ao técnico Américo Cruz Júnior, pela realização das análises de microscopia de todos os materiais desenvolvidos nesta pesquisa.

Ao Laboratório de Tecnologia de Materiais (LATEM/Unochapecó) da Universidade Comunitária da Região de Chapecó, ao professor Márcio Fiori e as estudantes de doutorado Ana Paula Capelezzo e Laura Cassol Mohr, Kassyara Costa, por me auxiliarem na preparação dos masterbatches, assim como nas análises de DSC.

À Unisul, em especial aos colegas do Centro Tecnológico (Centec/Unisul), por me auxiliarem durante a realização do procedimento experimental, disponibilizando todos os reagentes e materiais necessários para a realização desta pesquisa, Cíntia Souza, Elias Rodrigues Pedroso, Vicente Fernandes Martins, Jonathan Alexander Bork, Suzana Cimara Batista e Patrícia Menegaz de Farias.

Aos meus companheiros de atividades na Pró-Reitoria de Ensino, Roberto Iunskovski, Adriana Mendonça Destro, Maria Sirlene Pereira Schlickmann e Milene Pacheco Kindermann pelas palavras de apoio e otimismo.

Ao Centro Tecnológico da SATC (CTSATC), Sabrina Teixeira Estevam e Tainá Domingos da Silva pela presteza e agilidade na realização das análises de fluorescência e difração de Raios X, assim como as análises térmicas. Ao professor Thiago Fernandes Aquino pelas discussões durante o percurso da tese e por aceitar ser membro da banca de qualificação e defesa.

Aos professores membros da banca de qualificação e defesa, Marcos Marcelino Mazzucco, Natan Padoin e Heloísa Turatti pelos pertinentes apontamentos que enriqueceram esse estudo.

Às estudantes de iniciação científica Fernanda Klug, Olívia Michels Cardoso, Tuany Galdino e Gabriela Roveda, por me ajudarem nos experimentos da síntese da nanopartícula de hidróxido de alumínio.

Ao secretário do POSENQ Edevilson Silva, sempre disposto a nos auxiliar.

É com muita satisfação que agradeço a todos os quais, direta ou indiretamente, participaram de alguma forma na realização deste trabalho.

“Eu tentei noventa e nove vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa” (Albert Einstein).

## RESUMO

O reaproveitamento e a reciclagem de resíduos industriais para a produção de novos materiais, tem sido umas das alternativas para auxiliar na preservação do meio ambiente e a criação de novos negócios. Nas indústrias de alumínio um dos processos que gera grande quantidade de resíduos é a anodização do alumínio (RAA). Sendo assim, buscou-se neste trabalho a utilização destes resíduos como subproduto para obtenção de nanopartículas de hidróxido de alumínio (NP-Al), para aplicação como agente antichama em materiais poliméricos. A pesquisa foi realizada em três etapas, sendo a primeira a síntese das nanopartículas de hidróxido de alumínio a partir do RAA, realizada via precipitação em meio aquoso. Para testar a eficiência da síntese foram avaliadas variáveis como: a temperatura, a concentração de hidróxido de sódio e a concentração de ácido clorídrico. As condições experimentais foram analisadas a partir do planejamento experimental fatorial do tipo 2<sup>3</sup>. A segunda etapa compreendeu no tratamento térmico do RAA e das nanopartículas (NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6). O RAA e as NP-Al foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), com energia dispersiva X Ray (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica (TGA). Na terceira etapa foi realizado o processamento dos nanocompósitos, onde as NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6 e o RAA foram incorporados ao polietileno linear de baixa densidade (PEDBL) em diferentes proporções (1%, 3% e 5%), nos quais foram caracterizados através de análises de TGA, DSC, propriedades mecânicas e as propriedades de retardantes de chamas a partir das normas UL 94 VB e UL 94 HB. Os resultados de caracterização mostraram que foi possível produzir nanopartículas de hidróxido de alumínio com diferentes fases, tais como boemita e baierita, com cristalinidade de 44%. Os fatores concentração do hidróxido de sódio e temperatura influenciaram na morfologia e nas fases formadas. As nanopartículas apresentaram morfologia filamentosa e está mudando para bastão após o processo de calcinação, sendo que o MET indicou materiais nanométricos na ordem de 50 nm. As nanopartículas quando adicionadas ao PEDBL, foram eficientes em retardar a chama quando comparados ao polímero aditivado com resíduo de anodização, sobretudo a NP-Al 2/5%. Além disso, a adição das NP-Al ao PEDBL não modificou de forma significativa as propriedades mecânicas de tração. Os resultados desta pesquisa, revelam que a transformação de resíduo de anodização de alumínio em produtos nanoestruturados e que estes foram eficientes na retardância da chama. Desta forma pode se concluir, que os materiais desenvolvidos são promissores para aplicação no seguimento de aditivos poliméricos para retardância de chama.

**Palavras-chave:** Resíduo de anodização. Nanopartícula de alumínio. Retardante de chama. Polietileno.

## ABSTRACT

The reuse and recycling of industrial waste for the production of new materials has been proposed as an alternative to assist in the preservation of the environment and the creation of new businesses. In the aluminum industries, one of the processes that generates a large amount of waste is aluminum anodization (AAW). In this context, this work aimed to use these residues as byproducts to obtain aluminum hydroxide nanoparticles (NP-Al) for application as flame retardant agents in polymeric materials. The research was carried out in three stages, the first of which was the synthesis of aluminum hydroxide nanoparticles from AAW, which was carried out via precipitation in an aqueous medium. To assess the efficacy of synthesis, variables such as temperature and the concentration of sodium hydroxide and hydrochloric acid were evaluated. The experimental conditions were analyzed based on a  $2^3$  factorial design. The second stage consisted of a heat treatment on the AAW and the nanoparticles (NP-Al 1, NP-Al 2 and NP-Al 6). The AAW and the NP-Al were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analysis (TGA). In the third stage, nanocomposite processing was carried out, with the incorporation of NP-Al 1, NP-Al 2 and NP-Al 6 and AAW into linear low-density polyethylene (LLDPE) in different proportions (1, 3 and 5%). The films were then characterized by TGA, DSC and mechanical properties assays, and their flame retardant properties were determined according to the norms UL 94 VB and UL 94 HB. The characterization results showed that it was possible to produce aluminum hydroxide nanoparticles with different phases (*e.g.* bohemite and baierite) and with 44% crystallinity. Both the sodium hydroxide concentration and the temperature influenced the morphology and the phases of the materials. The nanoparticles presented a filamentous morphology, which acquired a rod-like shape after the calcination process. The TEM analyses indicated that these were nanometric materials with dimensions in the order of 50 nm. The LLDPE containing the nanoparticles were efficient in retarding flames when compared to LLDPE that was additivated with the anodization residue, especially for NP-Al 2/5%. Furthermore, the addition of NP-Al to LLDPE did not significantly change the mechanical tensile properties. The results of this research reveal that the transformation of aluminum anodizing residue into nanostructured products resulted in efficient flame-retardant materials. Thus, the materials developed in this study are promising for application as polymeric flame-retardant additives.

**Keywords:** Anodization residue. Aluminum nanoparticle. Flame retardancy. Polyethylene.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma referente as etapas de uma linha de anodização .....	28
Figura 2 – Fluxograma de um processo de tratamento dos efluentes gerados numa indústria de anodização de alumínio .....	30
Figura 3 – Ilustração de um ciclo completo de materiais .....	32
Figura 4 – Difratoograma dos três polimorfos comuns do hidróxido de alumínio .....	36
Figura 5 – Representação da equação química de formação do polietileno.....	37
Figura 6 – Configuração de cadeia de três diferentes tipos de PE. ....	37
Figura 7 – Etapas do processo de combustão de um material polimérico.....	40
Figura 8 – Estrutura molecular do hidróxido de alumínio.....	45
Figura 9 – Principais produtos obtidos a partir da síntese da bauxita .....	46
Figura 10 – Modificações dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio e suas temperaturas de transformação das fases cristalinas.....	47
Figura 11 – Representação esquemática para o ensaio da norma UL 94 VB.....	49
Figura 12 – Representação do esquema para o ensaio da norma UL 94 HB .....	51
Figura 13 – Principais etapas da pesquisa .....	53
Figura 14 – Etapas da síntese para obtenção da nanopartícula de hidróxido de alumínio a) lixívia ácida; b) filtração c) produção do aluminato de sódio; d) utilização do ácido clorídrico como agente precipitante; e) filtração e lavagem com água; e) obtenção da nanopartícula de hidróxido de alumínio; f) nanopartícula de hidróxido de alumínio após a secagem.....	57
Figura 15 – Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização do RAA e das NP-Al obtidas após o processo de precipitação .....	58
Figura 16 – Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização após o tratamento térmico do RAA e das NP-Al após o processo de calcinação .....	59
Figura 17 – a) Extrusora utilizada para a obtenção dos <i>masterbatches</i> e b) <i>Masterbatches</i> processados de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al.....	65
Figura 18 – Esquema representativo do processo de extrusão dos filmes poliméricos: a) alimentação, b) rosca, zonas de aquecimento e canhão, c) cabeçote e matriz, d) sopro, e) estiramento do balão e f) bobinamento do filme .....	66
Figura 19 – Fluxograma das técnicas utilizadas para avaliar as propriedades térmicas, mecânicas e de retardantes de chama .....	67
Figura 20 – Difratoograma de Raios-X do RAA.....	72

Figura 21 – Espectro de FTIR do RAA.....	73
Figura 22 – Micrografias obtidas em MEV sobre o RAA ampliando; a) 100 vezes; b) 500 vezes e c) 2000 vezes.....	74
Figura 23 – Micrografia do RAA; a) superfície, b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.....	75
Figura 24 – Micrografias obtidas em MET sobre o RAA ampliando: a) 100 nm; b) 50 nm e c) 20 nm.....	76
Figura 25 – Resultado da análise térmica do RAA .....	77
Figura 26 – Difratoograma de Raios-X do RAA e das NP-Al sintetizadas .....	81
Figura 27 – Espectro de FTIR das NP-Al e do RAA .....	84
Figura 28 – Micrografias obtidas em MEV sobre as amostras ampliando 100, 500 e 2000 vezes das nanopartículas de hidróxido de alumínio; a) NP-Al 1; b) NP-Al 2; c) NP-Al 3; d) NP-Al 4; e) NP-Al 5; f) NP-Al 6; g) NP-Al 7; h) NP-Al 8.....	86
Figura 29 – Micrografia da NP-Al 1; a) superfície, b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.....	88
Figura 30 – Micrografia da NP-Al 2; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.....	89
Figura 31 – Micrografia da NP-Al 3; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.....	89
Figura 32 – Micrografia da NP-Al 4; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.....	89
Figura 33 – Micrografia da NP-Al 5; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.....	90
Figura 34 – Micrografia da NP-Al 6; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.....	90
Figura 35 – Micrografia da NP-Al 7; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.....	91
Figura 36 – Micrografia da NP-Al 8; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS.....	91
Figura 37 – Micrografias obtidas em MET 100 nm, 50 nm e 20 nm das nanopartículas de hidróxido de alumínio: a) NP-Al 1; b) NP-Al 2; c) NP-Al 3; d) NP-Al 4; e) NP-Al 5; f) NP-Al 6; g) NP-Al 7 e h) NP-Al 8.....	94
Figura 38 – Resultado da análise térmica diferencial das nanopartículas de hidróxido de alumínio: a) NP-Al 1; b) NP-Al 2 e c) NP-Al 6 .....	97

Figura 39 – Difratoograma de Raios-X do resíduo de anodização e das nanopartículas de hidróxido de alumínio calcinadas; a) RAA; b) NP-Al 1; c) NP-Al 2; d) NP-Al 6.....	100
Figura 40 – Micrografias obtidas em MEV sobre as amostras ampliando 100, 500 e 2000 vezes do RAA e das NP-Al calcinadas; a) RAA; b) NP-Al 1; c) NP-Al 2; d) NP-Al 6.....	102
Figura 41 – Micrografias obtidas em MET 100 nm e 50 nm do RAA e das NP-Al calcinadas: a) RAA; b) NP-Al 1; c) NP-Al 2 e d) NP-Al 6.....	103
Figura 42 – Curvas de TGA do PEBDL e dos nanocompósitos de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al nas diferentes proporções: a) 1%; b) 3% e c) 5%.....	106
Figura 43 – Termograma de DSC para o segundo aquecimento do PEBDL e dos nanocompósitos de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al contendo as diferentes proporções: a) 1%; b) 3% e c) 5%. .....	108
Figura 44 – Micrografias obtidas em MEV sobre as amostras ampliadas 100 vezes de; a) PEBDL/RAA; b) PEBDL/NP-Al 1; c) PEBDL/NP-Al 2; d) PEBDL/NP-Al 6 e, e) PEBDL	110
Figura 45 – Tensão máxima do PEBDL e seus nanocompósitos de NP-Al contendo as diferentes proporções (1%, 3% e 5%). Os valores expressam a média ± erro padrão (através do teste de Tukey, as médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ( $p \leq 0,05$ )). .....	112
Figura 46 – Deformação do PEBDL e seus nanocompósitos de NP-Al contendo as diferentes proporções (1%, 3% e 5%). Os valores expressam a média ± erro padrão (através do teste de Tukey, as médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ( $p \leq 0,05$ )). .....	113
Figura 47 – Módulo elasticidade do PEBDL e seus nanocompósitos de NP-Al contendo as diferentes proporções (1%, 3% e 5%). Os valores expressam a média ± erro padrão (através do teste de Tukey, as médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ( $p \leq 0,05$ )). .....	114
Figura 48 – Taxa de queima linear do PEBDL e seus nanocompósitos de NP-Al contendo as diferentes proporções (1%, 3% e 5%). Os valores expressam a média ± erro padrão (através do teste de Tukey, as médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ( $p \leq 0,05$ )). .....	116
Figura 49 – Taxa de queima linear do PEBDL, da NP-Al 2/5% e do PEBDL/RAA em diferentes proporções (1%, 3% e 5%). Os valores expressam a média ± erro padrão (através do teste de Tukey, as médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ( $p \leq 0,05$ )). .....	117

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos resíduos segundo a ABNT .....	31
Tabela 2 – Propriedades do Polietileno. ....	38
Tabela 3 – Consumo de retardantes de chama .....	44
Tabela 4 – Propriedades estruturais dos hidróxidos de alumínio .....	47
Tabela 5 – Critérios referentes a avaliação da norma UL 94 VB (Vertical Burning) .....	50
Tabela 6 – Reagentes utilizados para as reações de precipitação das nanopartículas de hidróxido de alumínio a partir do resíduo de anodização de alumínio.....	54
Tabela 7 – Propriedades do PEBDL conforme ASTM D 4703 .....	54
Tabela 8 – Experimentos definidos segundo a metodologia de planejamento experimental para avaliação do efeito da temperatura, concentração de hidróxido de sódio e do agente precipitante (HCl) para a formação das NP-Al .....	56
Tabela 9 – Formulações propostas para os nanocompósitos (% em massa) .....	64
Tabela 10 – Determinação em óxidos da composição química do RAA através da técnica de FRX .....	71
Tabela 11 – Cristalinidade do resíduo de anodização .....	73
Tabela 12 – Determinação em óxidos da composição química do RAA, assim como das NP-Al através da técnica de FRX .....	78
Tabela 13 – Cristalinidade das NP-Al em comparação com o RAA antes do processamento.	82
Tabela 14 – Posições e identificação de grupos de átomos correspondentes a bandas de vibração do RAA e das NP-Al a partir dos espectros de IR apresentados nas Figuras 21 e 2784	
Tabela 15 – Determinação em óxidos da composição química do RAA, assim como das NP-Al calcinadas, através da técnica de FRX.....	99
Tabela 16 – Dados térmicos do PEBDL e dos nanocompósitos de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al contendo as diferentes proporções (1%, 3% e 5%) obtidos por TGA.....	107
Tabela 17 – Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e cristalinidade obtidos por DSC .....	109
Tabela 18 – Ensaio de queima horizontal do PEBDL e dos nanocompósitos contendo as diferentes proporções de RAA/PEBDL e NP-AL/PEBDL .....	118

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2 $\theta$	Dois teta, parâmetro angular indicativo da posição de uma reflexão em uma curva de difração de raios X
ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTSATC	Centro Tecnológico da Faculdade SATC
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Energy Dispersive X Ray
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
LABMAC	Laboratório de Materiais e Computação Científica do Departamento de Engenharia Química
LATEM	Laboratório de Tecnologia de Materiais
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle e Reações de Polimerização
MEG	Metiletilglicol
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
nm	Nanômetro = 10 <sup>-9</sup> m
NP-Al	Nanopartícula de alumínio
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEG	Polietileno Glicol
PMA	Polimetacrilato
PP	Polipropileno
PVA	Acetato de Polivinila
RAA	Resíduo de Anodização de Alumínio
TGA	Análise Termogravimétrica
T <sub>m</sub>	Temperatura de Fusão

UFSC                    Universidade Federal de Santa Catarina  
UNISUL                Universidade do Sul de Santa Catarina  
UNOCHAPECÓ        Universidade Comunitária da Região de Chapecó

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.1	OBJETIVO .....	24
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>25</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>25</b>
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO .....	25
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>27</b>
2.1	RESÍDUO PROVENIENTE DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO .....	27
2.2	OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ALUMÍNIO POR MEIO DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO.....	33
2.3	PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	36
<b>2.3.1</b>	<b>Processo de Combustão de um Polímero .....</b>	<b>39</b>
<b>2.3.2</b>	<b>A Utilização de Compostos Retardante de Chama em Materiais Poliméricos...</b>	<b>42</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Utilização do Hidróxido de Alumínio como Retardante de Chama .....</b>	<b>44</b>
2.4	TESTE DE FLAMABILIDADE DE MATERIAIS PLÁSTICOS (NORMA UL-94) .....	48
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>52</b>
3.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	52
3.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO .....	54
<b>3.2.1</b>	<b>Síntese das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al) a Partir do Resíduo de Anodização de Alumínio (RAA).....</b>	<b>54</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Tratamento Térmico do Resíduo de Anodização de Alumínio (RAA) e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al 1, NP-Al 2 E NP-Al 6).....</b>	<b>58</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Caracterização dos Materiais.....</b>	<b>59</b>
3.2.3.1	Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	60
3.2.3.2	Difratometria de Raios-X (DRX).....	60
3.2.3.2.1	<i>Cristalinidade através do Difratoograma de Raios-X .....</i>	<i>61</i>
3.2.3.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	61
3.2.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS (energy dispersive X-ray detector).....	62
3.2.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	62

3.2.3.6	Análise Termogravimétrica (TGA).....	63
3.2.3.7	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	63
<b>3.2.4</b>	<b>Processamento dos Nanocompósitos através da Incorporação do Resíduo de Anodização de Alumínio (RAA) e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al) ao Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL).....</b>	<b>64</b>
3.2.4.1	Caracterização dos Nanocompósitos em Relação as Propriedades Térmicas, Mecânicas e de Retardância de Chamas.....	67
3.2.4.1.1	<i>Ensaio Mecânico de Tração dos Nanocompósitos.....</i>	<i>67</i>
3.2.4.1.2	<i>Ensaio de Flamabilidade de Materiais Plásticos (Norma UL-94) dos Nanocompósitos .....</i>	<i>68</i>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>70</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO (RAA) .....	70
4.1.1	Análise Química do RAA.....	70
4.1.2	Difratograma de Raios-X do RAA.....	72
4.1.2.1	Cristalinidade do RAA através do Difratograma de DRX .....	73
4.1.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier do RAA .....	73
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Química por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X do RAA.....	74
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão do RAA .....	75
4.1.6	Análise Térmica (TGA/DSC) do RAA.....	76
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO (NP-Al).....	77
4.2.1	Análise Química das NP-Al .....	78
4.2.2	Difratometrias de Raios-X das NP-Al .....	80
4.2.2.1	Cristalinidade das NP-Al através do Difratograma de Raios-X.....	82
4.2.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier das NP-Al...	83
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Química por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X das NP-Al .....	86
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das NP-Al .....	92
4.2.6	Análise Térmica (TGA/DSC) das NP-Al.....	96
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO E DAS NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO (NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6).....	98

4.3.1	<b>Análise Química do Resíduo de Anodização e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al 1, NP-Al 2 E NP-Al 6) Calcinadas.....</b>	<b>99</b>
4.3.2	<b>Difratometrias de Raios-X do Resíduo de Anodização e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6) Calcinadas.....</b>	<b>100</b>
4.3.3	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura do Resíduo de Anodização e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6) Calcinadas.....</b>	<b>101</b>
4.3.4	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão do Resíduo de Anodização e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6) Calcinadas.....</b>	<b>103</b>
4.4	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS EM RELAÇÃO AS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E DE RETARDÂNCIA DE CHAMAS.....</b>	<b>105</b>
4.4.1	<b>Análise Termogravimétrica (TGA) dos Nanocompósitos.....</b>	<b>105</b>
4.4.2	<b>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos Nanocompósitos.....</b>	<b>107</b>
4.4.3	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Nanocompósitos.....</b>	<b>109</b>
4.4.4	<b>Ensaio Mecânico de Tração dos Nanocompósitos.....</b>	<b>111</b>
4.4.5	<b>Ensaio de Flamabilidade de Materiais Plásticos (Norma UL-94) dos Nanocompósitos.....</b>	<b>114</b>
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>120</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>122</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais são uma preocupação mundial que tem movimentado a sociedade em busca de soluções. Dentre os vários problemas ambientais que tem assolado a sociedade moderna destacam-se a gestão dos resíduos, com maior enfoque aos resíduos sólidos. O reaproveitamento e a reciclagem de resíduos gerados principalmente a partir das atividades industriais tem sido umas das propostas para minimização dos problemas.

Neste sentido, a preservação do meio ambiente tem sido objeto de estudo em diversas pesquisas. Um dos principais objetivos destas publicações é o de encontrar novas tecnologias que permitam o uso seguro dos recursos naturais, utilizando menores gastos energéticos, emissão menor de gases tóxicos e um destino adequado aos resíduos gerados em diferentes etapas dos processos industriais.

Os processos industriais utilizam insumos tais como matéria-prima, água, energia, entre outros, os quais são submetidos a transformações que geram produtos, subprodutos e resíduos. Vale destacar que os detritos gerados pelas atividades advindas das indústrias são denominados de resíduos. Estes necessitam de gerenciamento, transporte, tratamento e destinação final adequadas, devido, principalmente, aos impactos ambientais negativos associados a eles.

Os resíduos fazem parte dos ciclos da natureza e da economia, porém o aumento populacional fez com que o desenvolvimento fosse acelerado e como consequência o aumento da quantidade dos mesmos, sendo alguns difíceis de serem tratados ou reciclados. Dentre os resíduos mais comuns podemos citar os provindos da indústria metalúrgica, da extração e queima do carvão mineral, resíduo químico de fumaças lançadas pelas chaminés das fábricas, dentre inúmeros outros resíduos (MOMBACH, 2007).

Nas indústrias de alumínio, durante a fabricação da alumina ( $Al_2O_3$ ), pelo processo Bayer, tem-se como um dos principais resíduos uma grande quantidade de um material sólido em pó, o qual é constituído, sobretudo de alumina, hidróxido de alumínio e óxido de ferro (GONÇALVES, 2003 Apud SANT'ANNA, 2008). A etapa produtiva com maior taxa de geração de resíduos é a produção primária, com 136,5 kg/tonelada, seguido da produção secundária com 122 kg/tonelada, sendo que, por não satisfazer as especificações industriais,

este material é depositado em aterros, podendo poluir o meio ambiente (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2017, p. 54).

Outro processo que gera resíduos contendo alumínio é a anodização do alumínio. A anodização do alumínio consome grande quantidade de água e pode gerar grande quantidade de lodo, sendo que no Brasil estima-se que, para cada tonelada de material anodizado, é gerada uma tonelada de lodo (Moraes *et al.*, 2012). Segundo Associação Brasileira do Alumínio (2017), a produção brasileira de alumínio primário no ano de 2016 foi de, aproximadamente, 772,2 mil toneladas de alumínio primário, porém de acordo com a associação, não existem dados específicos sobre a quantidade de alumínio anodizado no País.

Vale destacar que, apesar do resíduo não satisfazer as especificações industriais, não se pode excluir a possibilidade de reutilizá-lo. Por isso, tem emergido trabalhos na literatura com vista a propor rotas de processo para a sua reciclabilidade. Por exemplo, Gomes (2005), sintetizou pigmentos cerâmicos com as estruturas de mulita e alumina obtidas a partir de resíduo de anodização de alumínio (RAA), demonstrando desta forma a possibilidade da reciclabilidade deste resíduo.

Sartor (2006) utilizou o lodo resultante da anodização do alumínio para o desenvolvimento de materiais cerâmicos contendo alumina ( $Al_2O_3$ ) como matéria-prima na formulação para a obtenção de engobes, esmaltes, fritas e tijolos refratários. Outro estudo investigou a utilização do resíduo como material na formulação de produtos cerâmicos e cimentícios (PEREIRA, 2006). Adicionalmente, o resíduo de anodização foi aplicado como material alternativo de alumínio para o desenvolvimento de um novo pigmento inorgânico azul baseado na estrutura da hibonite (LEITE, 2008). Outras aplicações do resíduo foram descritas na literatura com destaque a produção de isolantes elétricos para alta tensão (CARVALHO, 2010), espumas cerâmicas (MORAES, 2010), cimento sulfoaluminato (COSTA, 2013) e produção de zeólitas Hidroxisodalita, zeólita Na-PI e zeólita A (FLORIANO, 2014).

Com base no exposto, nota-se que o resíduo de anodização de alumínio foi aplicado em vários segmentos, porém não foram encontrados na literatura trabalhos que objetivaram desenvolver uma rota sintética com vista a produção de uma nanopartícula de hidróxido de alumínio a partir deste resíduo. Importante ressaltar, que estudos mostram que é possível obter esse composto em escala nanométrica pelo processo de precipitação a partir de reagentes

analíticos e de solução aquosa de nitrato de alumínio  $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$  com hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), obtendo hidróxido de alumínio (POLLA *et al.*, 2012; ALVES, 2017).

Neste âmbito, outros resíduos contendo alumínio já foram usados para a produção de alumina e seus derivados hidroxilados (KHAZAEI *et al.*, 2016; LOUAER; WANG; GUO 2013; MAHINROOSTA; ALLAHVERDI, 2018). Por exemplo, foram obtidos nanopós de alumina ativada a partir de escória de alumínio secundária (MAHINROOSTA; ALLAHVERDI, 2018), ou através do processo de precipitação de solução de aluminato de sódio (LOUAER; WANG; GUO 2013). Importante destacar que estes produtos de alumina e seus hidróxidos têm larga aplicação como aditivos em polímeros com vista a retardar a chama.

O hidróxido de alumínio ( $Al(OH)_3$ ) é o retardante de chamas mais utilizado pelas indústrias de transformação de polímeros devido ao baixo custo, facilidade de obtenção e de boa processabilidade com os termoplásticos (LE BRAS *et al.*, 2005; YANG, 2015). Diversos estudos estão sendo realizados os quais utilizaram o hidróxido de alumínio como carga retardante de chama e supressor de fumaça em matriz polimérica, devido ao seu baixo custo e baixa toxidez, e que não confirmam subprodutos tóxicos ou que apresentem longo período para a sua ignição (CANAUD; VISCONDE; NUNES, 2001; COVACI *et al.*, 2011; MOREIRA *et al.*, 1991; VEEN; BOER, 2012; WANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2005). Entretanto, quando se trata de desempenho mecânico, o mesmo não apresenta resistência para funcionar como carga. Dentre os vários polímeros modificados com retardante de chama, podemos citar o polipropileno (PP) ou polietileno (PE), pois trata-se dos polímeros mais pesquisados quando se pretende obter um material com carga (MASSON; MIRANDA; AGNELLI, 2003).

Contudo, devido aos avanços tecnológicos busca-se desenvolver materiais e estruturas em escala nanométrica, cujo objetivo é obter materiais com novas propriedades não observadas em tamanho micro ou macroscópico. Devido ao fato das nanopartículas possuírem uma área de superfície elevada, quando estas são dispersas em matriz polimérica, promovem alterações em suas propriedades, com a interação química entre a carga e o polímero. É neste contexto que a utilização de nanocompósito de alumínio deverá ser empregado, a fim de melhorar as propriedades térmicas em materiais poliméricos com finalidade de uso como aditivo retardante de chama.

De acordo com Miller *et al.* (2004), diversos materiais nanométricos estão sendo estudados com diversas estruturas, tais como, nanotubos, nanofios, nanobastões, além dos nanocompósitos, que possuem diversas aplicações em diversas áreas. Dentre estes materiais, podemos destacar as nanopartículas de hidróxido de alumínio que são muito importantes e utilizadas na indústria atual.

O interesse em desenvolver materiais poliméricos com maior resistência justifica-se com base em dois fatores: primeiro devido ao crescente aumento do consumo dos materiais poliméricos para utilização em diversos produtos e, em segundo, pela possibilidade de modificar seu desempenho, em termos de propriedades e características finais, assim como na redução de custos através da aditivção (MASSON; MIRANDA; AGNELLI, 2003).

Desta forma, a utilização do resíduo de anodização de alumínio, que possui alta concentração de alumínio, como precursor das nanopartículas de hidróxido de alumínio a serem incorporadas ao polímero deve ser considerado favorável, sendo que alguns aspectos merecem destaque e são avaliados como (i) a redução do impacto ambiental causado pelo descarte deste resíduos que são depositados em aterros; (ii) o processo de precipitação é realizado a baixa temperatura e pressão atmosférica, sendo um processo seguro e de baixo consumo de energia; (iii) a diminuição do consumo de reagentes analíticos a serem utilizados para a obtenção da nanopartícula de hidróxido de alumínio; (iv) o lixiviado e o agente precipitante utilizados em concentrações baixas, gerando menos problemas ambientais; (v) o ácido clorídrico é um ácido barato; (vi) tem-se a redução ou supressão da toxicidade dos subprodutos da combustão destes compostos.

Face aos fatores expostos, a presente tese foi pautada no desenvolvimento de uma rota sintética para obtenção de nanopartículas de hidróxido de alumínio a partir do resíduo de anodização de alumínio para aplicação como retardante de chama em materiais poliméricos. Foram avaliadas as influências dos parâmetros reacionais da produção da nanopartícula nas propriedades morfológicas (tamanho da partícula, formato das partículas), cristalográficas (cristalinidade e tipo de fases), térmicas (TGA/DSC), grupos funcionais, assim como avaliou-se as propriedades de retardância de chama deste material quando incorporado ao polímero.

## 1.1 OBJETIVO

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos.

### 1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar nanopartículas de hidróxido de alumínio a partir de resíduo de anodização de alumínio, pelo método de precipitação, para aplicação como agente antichama em materiais poliméricos.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Entre os objetivos específicos desta tese pretende-se:

- a) caracterizar o resíduo de anodização de alumínio;
- b) sintetizar as nanopartículas de hidróxido de alumínio pelo método de precipitação;
- c) caracterizar as nanopartículas de hidróxido de alumínio;
- d) identificar o efeito da concentração do agente precipitante e temperatura para a precipitação das nanopartículas de hidróxido de alumínio;
- e) tratar termicamente e caracterizar o resíduo de anodização de alumínio e as nanopartículas de hidróxido de alumínio calcinadas;
- f) incorporar o resíduo de anodização de alumínio e as nanopartículas de hidróxido de alumínio ao polietileno de baixa densidade linear;
- g) analisar as propriedades mecânicas do nanocompósito formado pelo polietileno de baixa densidade linear com incorporação do resíduo de anodização de alumínio e das nanopartículas de alumínio;
- h) avaliar as propriedades de retardância de chamas do novo material formado.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Estudar as questões relacionadas ao meio ambiente decorrentes do acúmulo do resíduo do processo de anodização de alumínio (RAA) foi a finalidade do segundo capítulo deste trabalho. Uma das possibilidades apresentadas nesta tese é a utilização do resíduo como matéria prima para produção de nanopartículas de hidróxido de alumínio (NP-Al) e sua incorporação em polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), visando conferir propriedades de retardância de chama. Além disso, o capítulo é destinado à compreensão

teórica, onde são apresentados os principais autores sobre combustão de polímeros, os principais retardantes de chama, sobretudo os hidróxidos metálicos, e os convertidos em tamanho nanométrico.

No terceiro capítulo é descrito o método para a obtenção do nanocompósito polimérico, produzido a partir de composições utilizando o RAA e as NP-Al incorporados ao PEBDL. Além disso, o capítulo descreve as técnicas adotadas para a caracterização do RAA assim como as NP-Al, o tratamento térmico e a caracterização através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energy dispersive X ray (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise térmica (TGA/DSC), propriedades mecânicas e, as propriedades de retardantes de chamas a partir das normas UL 94 VB e UL 94 HB.

Os resultados obtidos, sua análise e discussão são apresentados no quarto capítulo. Com base nos dados colhidos através das técnicas de caracterização. Por fim, o quinto capítulo aborda as considerações finais sobre as principais conclusões retiradas do presente estudo, onde foi possível modificar o RAA em NP-Al, assim como comprovar a eficiência das NP-Al utilizadas como retardante de chama.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta uma abordagem sobre os temas de interesse envolvidos neste estudo, tais como o resíduo proveniente do processo de anodização do alumínio, ou seja, a matéria prima utilizada na síntese da nanopartícula de hidróxido de alumínio, os conceitos fundamentais do processo de precipitação, bem como a utilização do hidróxido de alumínio como agente antichama em materiais poliméricos e outras informações a respeito dos problemas decorrentes da inflamabilidade dos polímeros, a fim de possibilitar a interpretação do assunto sobre os temas abordados.

### 2.1 RESÍDUO PROVENIENTE DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

O alumínio é produzido em 236 plantas localizadas em 42 países nos cinco continentes, e, em 2016, a produção mundial de alumínio primário foi de 57 milhões de toneladas e cerca de 70% está localizada na China, Rússia e Canadá. Ao longo dos anos a taxa anual de desenvolvimento acompanhava o crescimento econômico, entretanto, a partir do ano 2000 esta taxa superou o aumento da economia mundial em aproximadamente 3% (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2017, p. 10).

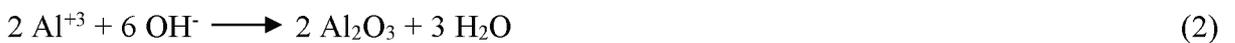
O terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre é o alumínio, seguido do oxigênio e do silício. Na natureza, o alumínio não é encontrado na forma metálica, mas em forma de óxido (alumina  $Al_2O_3$ ), ou hidróxidos ( $Al(OH)_3$  ou  $AlOOH$ ), os quais são os componentes químicos fundamentais de interesse das bauxitas.

Segundo dados da Associação Brasileira do Alumínio (2017), o Brasil apesar de possuir bauxita de qualidade e fontes abundantes para a produção de energia renovável para a fabricação de alumínio tem perdido sua competitividade, pois a indústria do alumínio segue em um cenário de recessão desde 2015, sendo que em 2016 o consumo de alumínio foi de 1.205 mil toneladas.

O alumínio é um material de alta resistência à corrosão, sua superfície pode ser facilmente recoberta por uma camada fina de alumina, que confere proteção natural contra o processo de corrosão. De acordo com Reis (2006), a camada de óxido de alumínio formada naturalmente tem espessura e dureza variável, todavia, para aplicações é necessário o

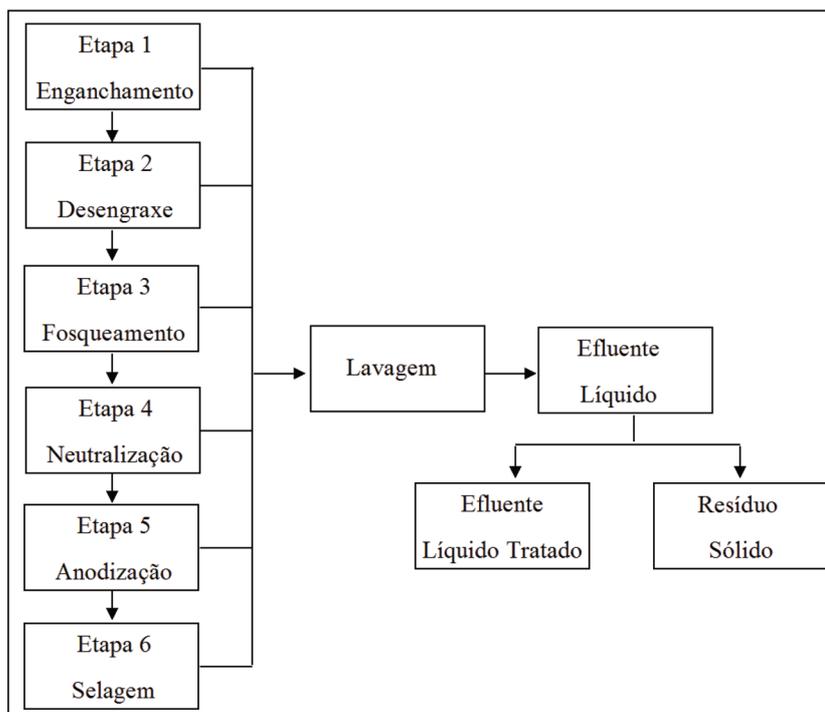
desenvolvimento de camadas mais espessas e que confirmam proteção, as quais são realizadas através de processos químicos ou eletrolíticos como, por exemplo, o processo de anodização.

O processo de anodização é uma oxidação forçada, a qual possui parâmetros eletroquímicos controlados, sobreposto ao alumínio, com o objetivo de resguardá-lo contra a ação de agentes oxidantes, eliminar irregularidades na superfície e proporcionar alta resistência à abrasão e de isolamento elétrico, corrosão e intempéries, além de atribuir aspecto decorativo e de fácil manutenção (AYUSO *et al.*, 2009; SARTOR, 2006; SILVA, 1981). O filme óxido é formado pelas reações descritas nas Equações (1) e (2):



De acordo com Ayuso *et al.* (2009), as etapas que compõem o processo de anodização do alumínio são limpeza, decapagem, anodização e selagem, sendo os mesmos descritos na Figura 1. Os pré-tratamentos são essenciais para organizar a superfície do alumínio a ser anodizado.

Figura 1 – Fluxograma referente as etapas de uma linha de anodização



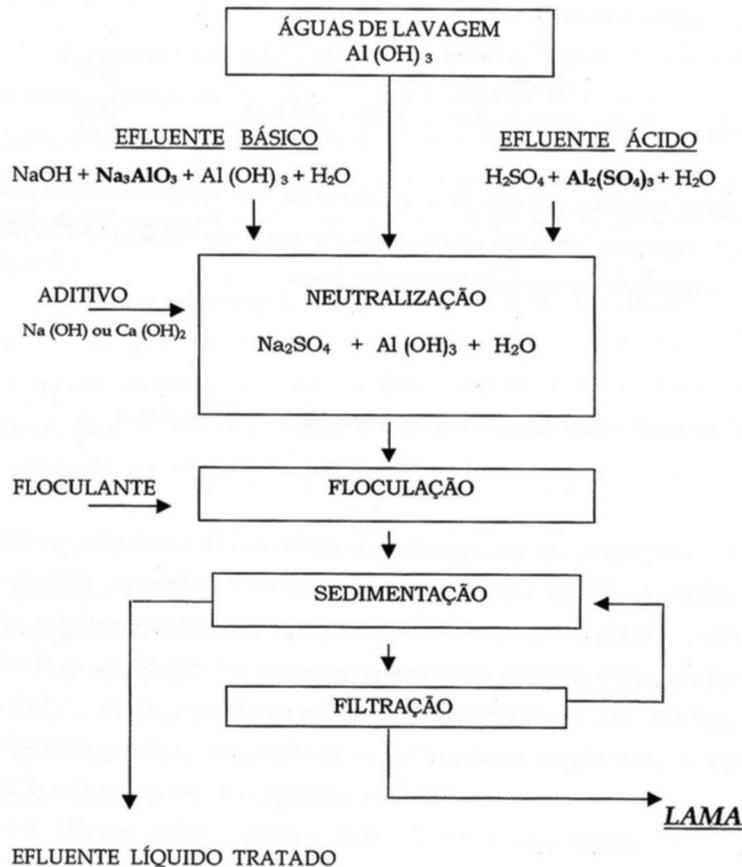
Fonte: adaptado de Grandini (2004) e Sartor (2006).

A primeira etapa do processo é o enganchamento, que consiste em fixar as peças na gancheira, a segunda é o desengraxe que tem como objetivo retirar gorduras, óleos, óxidos e resíduos contaminantes da superfície das peças, através da adição de solução aquosa de hidróxido de sódio e aditivo. O fosqueamento das peças de alumínio é a terceira etapa que consiste em eliminar imperfeições e promover o acabamento de forma homogênea, onde também é utilizada a solução de hidróxido de sódio a quente. A neutralização é realizada com a adição de ácido sulfúrico, cujo objetivo desta quarta etapa é dissolver os compostos formados com os elementos da liga de alumínio nas reações da etapa anterior (fosqueamento). A anodização é a quinta etapa, onde ocorre o processo eletrolítico, na qual aplica-se um potencial oxidante sobre as peças para formar uma camada de óxido de alumínio (alumina) na superfície do alumínio. Por fim, na sexta etapa ocorre a selagem, processo responsável pela resistência da camada anódica pelo fechamento dos poros do filme e pela resistência à corrosão (MARTINS, 2006).

Vale destacar que, entre todas as etapas descritas acima, é necessário que ocorra a lavagem com água, desta forma, a indústria de anodização, inevitavelmente, produz uma grande quantidade de efluente e lodo de resíduos ácido e básico. Segundo Ayuso *et al.* (2009), o efluente e o resíduo de anodização contém essencialmente ácido sulfúrico e alumínio, embora outros elementos relacionados as ligas anodizadas possam estar presentes em quantidade menores, tais como silício, ferro, cobre, magnésio, manganês, cromo, zinco e titânio. De acordo com diversos pesquisadores, o resíduo proveniente do processo de anodização é constituído de hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio, além do sulfato de alumínio e água (COSTA, 2013; FLORIANO, 2014; LEITE, 2008; MORAES, 2010; PEREIRA, 2006; RAUPPE-PEREIRA *et al.*, 2008; SARTOR, 2006).

A Resolução CONAMA nº 430/2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, sendo que o tratamento do mesmo deve ser realizado através da neutralização das águas de lavagem (efluente básico e efluente ácido – ajuste de pH), seguido da floculação e separação da lama por decantação, filtração e prensagem, conforme mostra a Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma de um processo de tratamento dos efluentes gerados numa indústria de anodização de alumínio



Fonte: Pereira (2006).

Devido ao fato do processo de anodização do alumínio consumir grande quantidade de água e gerar grande quantidade de resíduo na forma de lodo, estima-se que no Brasil para cada tonelada de material anodizado, seja gerada uma tonelada de lodo (MORAES, 2010). De acordo com a Associação Brasileira do Alumínio (2017), a produção brasileira de alumínio primário no ano de 2016 foi de, aproximadamente, 772,2 mil toneladas, porém, para o mesmo pesquisador, não existem dados específicos sobre a quantidade de alumínio anodizado no País. Gomes (2005), afirma que a destinação dos resíduos sólidos deve ser realizada em aterro sanitário, sendo que o processo de tratamento de efluentes industriais gera um resíduo sólido (lodo), que é disposto em um aterro sanitário, o que pode acarretar, após um prolongado período de tempo, danos ao meio ambiente.

Entretanto, o resíduo decorrente do processo de anodização de alumínio deve ser destinado, tratado e depositado de acordo com a NBR 10.004:2004, que classifica os resíduos

conforme as reações que produzem quando depositados no solo. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004), os resíduos sólidos industriais “são todos os resíduos no estado sólido ou semissólido, resultantes das atividades industriais, ficando incluídos nesta definição os lodos provenientes dos sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição”. A Tabela 1 mostra a classificação dos resíduos segundo a NBR 10.004:2004, norma que classifica os resíduos sólidos com riscos potenciais, tanto para o meio ambiente como para a saúde pública.

Tabela 1 – Classificação dos resíduos segundo a ABNT

<b>Segundo Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR 10.004:2004</b>	
Resíduos de Classe I	Perigosos: são estes os resíduos que requerem a maior atenção. Os acidentes mais graves e de maior impacto ambiental são causados por esta classe de resíduos. Estes resíduos podem ser condicionados, armazenados temporariamente, incinerados ou dispostos em aterros sanitários especialmente desenhados para receber resíduos perigosos.
Resíduos de Classe II-A	Não são inertes. Tal como os resíduos de Classe II-B os resíduos de Classe II-A podem ser dispostos em aterros sanitários ou reciclados, entretanto, devem ser observados os componentes destes resíduos (matérias orgânicas, papéis, vidros e metais), a fim de que seja avaliado o potencial de reciclagem.
Resíduos de Classe II-B	Inertes. Podem ser dispostos em aterros sanitários ou reciclados.

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004).

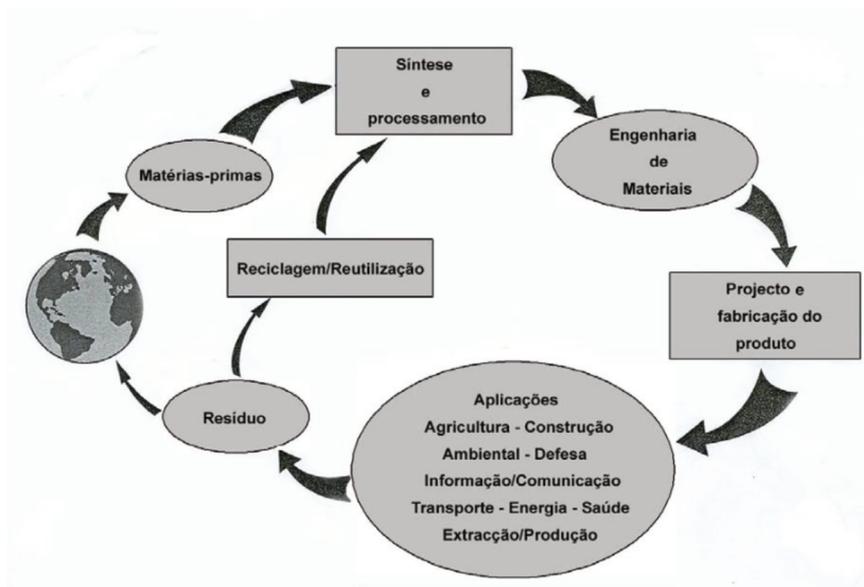
Apesar do resíduo de anodização ser classificado como resíduo de Classe II-B, ou seja, resíduo inerte de acordo com a ABNT NBR 10.004:2004. Devido à grande quantidade de lodo produzido, o transporte e o destino apropriados geram custos adicionais às empresas, sendo que o resíduo apresenta interesse e diversos estudos já foram realizados para o seu uso em diversas aplicações, devido ao seu elevado percentual de alumínio (SARTOR, 2006). Desta forma, a utilização do resíduo para a síntese de nanopartículas de hidróxido de alumínio para utilização como agente antichama em materiais poliméricos é uma alternativa que pode gerar benefícios tanto para a indústria do alumínio quanto para a indústria de polímeros.

A reciclagem ou a reutilização de resíduos industriais requer conhecimentos e busca soluções viáveis tecnologicamente, sobretudo na área de engenharia química que detêm competências sobre processos e produtos. A Figura 3 representa o ciclo de vida dos materiais, um sistema complexo que envolve interações entre materiais, energia e ambiente (PEREIRA, 2006).

De acordo com Pereira (2006), os estudos realizados na análise de ciclo de vida de um produto possibilitam estimar o desempenho ambiental do material e realizar projeções quanto a sua concepção, seleção e extração das matérias-primas, o processo industrial, assim como as soluções para reciclagem, sendo que a reciclagem dos resíduos pode gerar um novo produto ou a incorporação em produtos existentes.

O resíduo de anodização de alumínio é um material potencialmente reciclável, ou seja, pode ser reutilizado se for submetido a um pré tratamento ou transformação química.

Figura 3 – Ilustração de um ciclo completo de materiais



Fonte: Pereira (2006).

Para Gomes (2005), o emprego do resíduo de anodização se justifica em primeiro lugar por motivo tecnológico, pelo fato de apresentar características para diversos usos, em segundo por razões econômicas pois a disposição do resíduo em aterros gera um custo de produção e, em terceiro por questões ambientais, através do desenvolvimento de um procedimento sustentável para minimizar o impacto ambiental provocado pelo mesmo.

Além disso, a demanda por alumínio, bem como as rigorosas legislações ambientais, tem contribuído para o desenvolvimento de um método adequado para extração deste material, através da utilização de resíduos sólidos ricos em alumínio (DASH *et al.*, 2008).

Sendo assim, o reaproveitamento do resíduo decorrente do processo de anodização, através de sua transformação em um novo produto, oportuniza economia à indústria, a qual deixará de empregar recursos financeiros para o descarte em aterros sanitários.

## 2.2 OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ALUMÍNIO POR MEIO DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO

Denigres Filho (2016), descreve que uma das áreas mais promissoras e interessantes da engenharia de materiais diz respeito aos materiais nanoestruturados, devido os mesmos possuírem propriedades diferenciadas em relação aos materiais em macroescala, sendo que ao longo dos anos vem aumentando o número de pesquisas envolvendo nanomateriais e nanoestruturas, ou seja, estudos que envolvam nanopartículas, nanocristais, nanofibras, nanotubos, nanofios e nanocompósitos.

Através destes estudos é possível observar a evolução na síntese de cristalitos em escala nanométrica, que possuem propriedades e aplicações diversas e, dentre os seus benefícios podemos citar os materiais mais leves e mais resistentes, sendo que esta tese visa, além da utilização do resíduo resultante do processo de anodização de alumínio a ser transformado em um material nanométrico de alumínio, propõe utilizá-lo como aditivo retardante de chamas em polímeros.

Vários trabalhos estão sendo desenvolvidos visando obter diferentes tipos de nanopartículas em forma de nanoesfera, nanotubos, nanofios, nanobastões, nanofitas, nanoplacas, a serem utilizadas em diversas aplicações. Silva *et al.* (2009), destaca que essas nanoestruturas podem ser sintetizadas a partir de diferentes métodos, assim como possuir diferentes formas e tamanhos, alta área de superfície específica e, conseqüentemente, alta reatividade.

Existem basicamente dois procedimentos de síntese para obtenção de hidróxidos e óxidos de alumínio, sendo o primeiro o tratamento térmico que consiste na calcinação controlada de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e, o segundo, a síntese hidrotermal, ou seja, a precipitação em meio aquoso. A síntese via precipitação em meio aquoso pode ocorrer em baixa ou alta temperatura, sendo que o procedimento consiste na preparação de soluções de diferentes sais

comerciais de Al, na adição de alguns reagentes e na indução da precipitação de hidróxido de alumínio, aumentando o pH do meio ou a variação de outra propriedade (DELGADO, 2008).

São diversos os processos de obtenção de pós precursores, sendo que a escolha é definida pelas características do produto final que se deseja obter. Na literatura química, a palavra precipitação é empregada para designar o método de preparação de pós precursores, onde a solução de cátions é combinada com uma outra solução contendo o agente precipitante, sendo que o precipitado é separado da solução sobrenadante por filtração, lavado e seco para obtenção do hidróxido correspondente aos cátions (VOGEL, 1981).

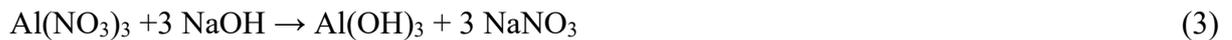
Diferentes parâmetros influenciam não só no equilíbrio químico envolvido durante o processo de precipitação, mas também na pureza e nas propriedades físicas do precipitado. A concentração dos íons envolvidos no processo, o pH, a sequência e o método de adição do agente precipitante, a temperatura, os ânions presentes e a lavagem do precipitado são alguns destes parâmetros. Dentre estes parâmetros, um dos mais críticos é a lavagem do precipitado para a remoção de todo o produto líquido da reação, que segundo Alves (2017), esta etapa consiste na remoção da fase líquida dos componentes solúveis e reagentes em excesso presentes no meio reacional da precipitação, além disso, minimiza a aglomeração destas partículas e dificulta a sua agregação.

Brinker e Scherer (1990), indicam que o grau de cristalização, o tamanho da partícula e a composição química do material sintetizado são intensamente influenciados pela temperatura, tempo de modificação, pH, força iônica da solução, concentração da solução de partida e o tempo de síntese.

A importância em desenvolver rotas sintéticas visando a obtenção de nanopartículas de hidróxido de alumínio é de grande interesse de inúmeras pesquisas devido a sua numerosa aplicabilidade como adsorvente, indústria de cerâmicas e compósitos, retardante de chama, fabricação de tintas, revestimentos e cosméticos, enchimento na fabricação de papel, adjuvante na formulação de vacina, além disso, o hidróxido de alumínio é precursor para a obtenção de todas as fases da alumina, que possui uma ampla variedade de aplicações (LOUAER, WANG; GUO, 2013). Desta forma, as características, propriedades e suas aplicações, são fortemente influenciadas por sua origem, tanto natural quanto sintética, e neste último caso, pelo procedimento de síntese utilizado.

Estudos recentes mostraram que através do método de precipitação é possível obter um pó ultrafino, sendo um procedimento promissor para produção de nanopartículas.

Trabalhos desenvolvidos por Martins *et al.* (2012) e Alves (2017), indicam a obtenção de compostos em escala nanométrica pelo processo de precipitação a partir de reagentes analíticos e de solução aquosa de nitrato de alumínio e hidróxido de sódio para obter hidróxido de alumínio, conforme Equação (3):



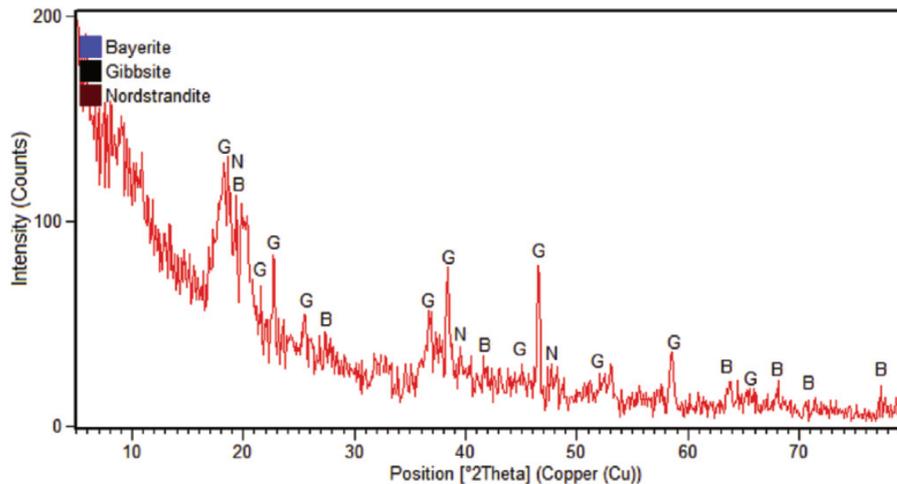
Através do método de precipitação Alves (2017) obteve como produto final óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Os tamanhos das partículas precipitadas foram controlados segundo os parâmetros utilizados no processo, sendo que o mesmo é composto pela fase cristalina estável da alumina (fase  $\alpha$ ) após tratamento térmico em  $1.100^\circ\text{C}$ . O autor ainda destaca que o pó de alumina com tamanhos de partículas em escala nanométrica, são quimicamente mais resistentes, possuem maior dureza e boa resistência ao desgaste.

Nanopartículas de alumina preparadas por precipitação foram desenvolvidas por Silva *et al.* (2009), os quais utilizaram hexahidrato de nitrato de alumínio e solução de amônia como reagentes de partida o metiletilglicol (MEG), álcool polivinílico (PVA) e polimetacrilato (PMA) como dispersantes, gerando partículas com fase de boemita que foram calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  para se transformar em alfa alumina.

Khazaei *et al.* (2016) obtiveram partículas nanométricas de hidróxido de alumínio, as quais foram sintetizadas utilizando licor de aluminato de sódio, sendo que o uso de polietileno glicol (PEG) e acetato de polivinila (PVA) levou à formação de partículas sólidas muito menores durante o processo de formação do precipitado, que foi calcinado posteriormente e obtida alumina.

Mahinroosta e Allahverdi (2018), sintetizou e caracterizou nanopós de alumina ativada cristalina a partir de escória de alumínio secundária usando um novo processo baseado em lixiviação e precipitação. O difratograma obtido durante o processo de precipitação é exposto na Figura 4, onde pode ser observado que o precipitado de hidróxido de alumínio foi formado como três fases cristalinas de gibsite ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), baierita ( $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) e nordestrandita ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) que são três polimorfos comuns do hidróxido de alumínio.

Figura 4 – Difratoograma dos três polimorfos comuns do hidróxido de alumínio



Fonte: Mahinroosta e Allahverdi, 2018.

Baierita também foi a fase encontrada por Louaer, Wang e Guo (2013), sendo o precipitado sintetizado a partir de uma solução de aluminato de sódio com bicarbonato de sódio em um cristalizador de remoção de produto misto, onde o precipitado foi calcinado a 1.300 °C para formar  $\alpha$ -alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

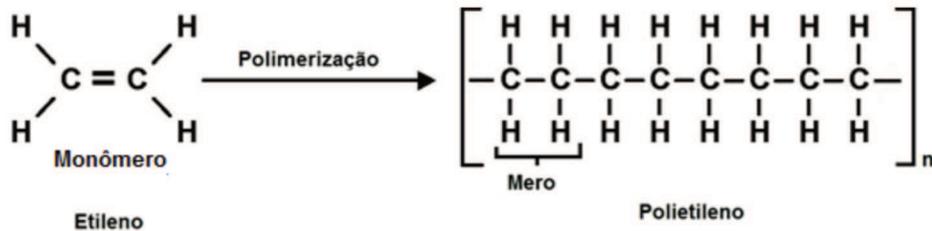
### 2.3 PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

É perceptível a crescente utilização de materiais poliméricos em nível mundial, sendo esta constatação expressa pelo aumento no emprego da utilização dos polímeros, sobretudo os especiais e de engenharia, visando à melhoria das propriedades destes materiais (MASSON; MIRANDA; AGNELLI, 2003).

Para Canevarolo (2006), os polímeros são conhecidos como macromoléculas, constituídos de unidades repetidas, onde a palavra é composta por poli (muitos) e mero (a unidade de repetição), além da característica de possuir alta massa molar. O que dá origem aos meros é conhecido como monômero, as ligações entre eles formam os polímeros. A estrutura destes é modificada ligeiramente para que ocorram ligações covalentes, unindo um grande número de meros. Um bom exemplo disso é o polietileno (PE), cujo monômero é o etileno, que desfaz sua dupla ligação para ligar-se a outro etileno e, assim, constituir uma macromolécula com milhares de meros de etileno. Na Figura 5, pode-se ver a fórmula

estrutural tanto do monômero, etileno, como do polímero, sendo destacado o mero (CANEVAROLO, 2006).

Figura 5 – Representação da equação química de formação do polietileno

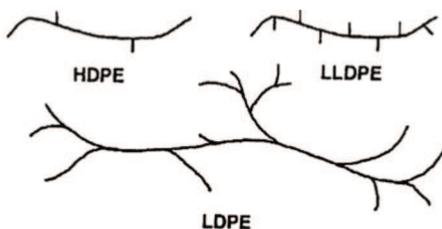


Fonte: Canevarolo (2006).

O polietileno (PE) é o polímero mais consumido no mundo, devido a sua facilidade de processamento, assim como seus diferentes aspectos de densidade, tornando-se uma alternativa atrativa para diversas aplicações. O PE apresenta ductibilidade, excelente resistência química, baixa permeabilidade ao vapor d'água, entretanto, o mesmo possui algumas limitações tais como módulo, tensão de escoamento e ponto de fusão baixos. O PE é usado na fabricação de peças injetadas em geral, frascos, filmes e tubos, entre diversas outras aplicações.

O PE homopolímero é formado apenas por átomos de carbono e hidrogênio, sendo que comercialmente, são encontrados vários tipos deste material: polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL ou LLDPE), polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) e polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE), sendo suas principais estruturas apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – Configuração de cadeia de três diferentes tipos de PE.



Fonte: Harper (2004).

Tabela 2 – Propriedades do Polietileno.

Propriedades	Valor
Temperatura de decomposição (°C)	340 – 440
Ponto de Fulgor (°C)	340
Ponto de Ignição (°C)	350
Índice de oxigênio	17

Fonte: adaptado de Gallo e Agnelli (1998).

As propriedades químicas e físicas dos polímeros também são determinadas de acordo com as características dos meros que o compõe. Assim, a forma com que estão ligados e distribuídos na cadeia polimérica definirá a possível aplicação do material (CANEVAROLO, 2006). O monômero gera a classificação dos polímeros, dividindo-os em três grupos: os plásticos, as borrachas e as fibras.

Quando se considera o comportamento mecânico do plástico, eles são divididos em dois grupos, os termoplásticos e os termorrígidos. Os termoplásticos são moldáveis a temperaturas elevadas, sendo, por isso, passíveis de reciclagens. Diferente dos termorrígidos, que não se moldam a elevadas temperaturas e acabam por se decompor (CANEVAROLO, 2006).

Materiais poliméricos estão sendo desenvolvidos através da síntese de novos polímeros ou por meio de transformações de polímeros já existentes no mercado. Entre as justificativas para este fato pode-se citar os altos custos envolvidos na síntese de novos polímeros, bem como pelas diversas possibilidades de materiais com diferentes características, as quais tem estimulado profissionais a investir em pesquisa nesta área (WANG *et al.*, 2003).

Uma das oportunidades de modificar o desempenho de polímeros é através da adição de cargas, sendo uma forma de alterar as características de um produto, objetivando uma determinada aplicação ou ampliando o campo de atuação deste material (WANG *et al.*, 2003; ZHAN, 2005, 2014). A adição de cargas, pode ser determinada como materiais sólidos, que são adicionados aos polímeros em quantidades estudadas visando amortizar custos e/ou alterar as propriedades físicas e/ou mecânicas. Para Canaud, Visconde e Nunes (2001), as propriedades mecânicas dos polímeros são as mais importantes quando se almeja determinadas aplicações, devendo ser consideradas as propriedades como resistência a tração, elasticidade, alongamento a ruptura e resistência ao impacto.

De acordo com Rabello (2000), diversos plásticos utilizados comercialmente possuem algum tipo de aditivo, que é agregado ao material durante a etapa de fabricação, na síntese, no processamento ou na etapa de mistura, visando modificar o material polimérico, atribuindo melhorias em suas características e aumentando sua aplicabilidade. Além disso, agregam valores aos novos materiais ou substituem materiais de alto custo, sendo economicamente mais viáveis.

Os compósitos poliméricos podem ser determinados como sendo a combinação de dois ou mais materiais, ou seja, elementos de reforço ou cargas adicionadas a uma matriz polimérica, diferindo-se em forma ou composição. De acordo com Nogueira, Marlet e Resende (1999), quando há combinação da carga adicionada e da matriz polimérica atribui-se ao compósito obtido um menor valor de massa específica e maior grau de resistência mecânica, os mesmos podem ser denominados de compósitos poliméricos avançados, o que tem permitido uma ampla utilização destes materiais em diversos segmentos industriais.

Segundo o mesmo autor, os compósitos poliméricos termoplásticos são constituídos por uma matriz polimérica termoplástica e por uma carga, sendo que esta combinação depende de diversos elementos, tais como, seu desempenho, custo, condições de processamento e disponibilidade.

### **2.3.1 Processo de Combustão de um Polímero**

Como mencionado na seção anterior, os compósitos poliméricos termoplásticos são amplamente utilizados em diversos segmentos industriais tais como: na construção civil, indústria automotiva, aeronáutica, entre outros, sendo ampla a utilização destes materiais em diversos segmentos industriais. Devido a esta alta demanda na utilização de materiais poliméricos, são necessários estudos visando a melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas e de flamabilidade.

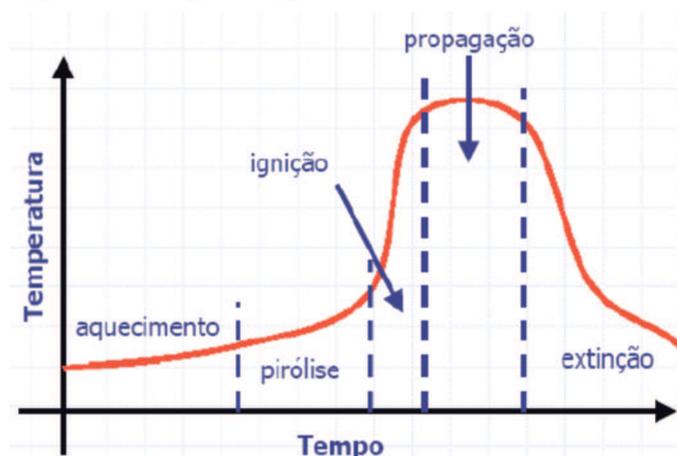
Os materiais poliméricos são susceptíveis aos danos causados pelo fogo, devido a matriz polimérica possuir baixa resistência, desta forma, se tornam essenciais estudos que abordem as modificações de suas propriedades visando conferir maior resistência, sobretudo ao fogo, pois estes materiais são comumente utilizados em cabines de aeronaves, carros, eletrodomésticos, dentre outras utilizações. Estas modificações têm gerado interesse de vários

setores industriais devido às pressões geradas por novas leis e normas, que determinam maior segurança e questões relacionadas à saúde, principalmente quando estes materiais poliméricos são utilizados para fins domésticos, hospitalares e industriais (LAOUTID *et al.*, 2009), pois estes apresentam funcionalidades para o seu processamento e permitem modificações em suas propriedades físicas, químicas e biológicas.

As propriedades térmicas dos polímeros podem ser desfavoráveis para determinados tipos de aplicações, se confrontados com outras classes de materiais, como cerâmicos e metais. O início do processo da degradação térmica dos materiais poliméricos ocorre a partir de temperaturas baixas, sendo que neste processo acontece a formação de produtos voláteis e o contato destes com o oxigênio presente no ar favorece o processo de ignição e a propagação de chamas, com temperaturas entre 350 °C a 500 °C. Após o consumo de todo o material combustível ocorre o decaimento e a extinção da chama (FÉLIX, 2010).

Para Mouritz e Gibson (2006), vários são os fatores que influenciam na intensidade e na velocidade de um processo completo de queima, podendo destacar a área de superfície específica dos materiais combustíveis envolvidos, a distribuição dos materiais combustíveis no local da queima, as características específicas de queima dos materiais envolvidos, as condições do local da queima no ambiente, as condições climáticas (temperatura e umidade relativa), as aberturas de ventilação do ambiente, bem como o projeto arquitetônico e a presença de medidas de prevenção de incêndio instaladas. O processo de combustão de um material polimérico pode ser descrito por cinco etapas, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7 – Etapas do processo de combustão de um material polimérico.



Fonte: De Paoli (2011).

Na fase de aquecimento, o polímero passa por um processo de degradação térmica, nesta etapa o polímero termoplástico amolece ou funde-se e começa a fluir. Os principais parâmetros físicos nesta fase são: calor específico, condutividade térmica e calor latente envolvido em eventuais mudanças de fase, além disso, é nesta etapa que se formam gases combustíveis, como hidrocarbonetos e hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2005).

Na pirólise, os materiais poliméricos atingem a temperatura de decomposição e começam a liberar gases, sendo estes responsáveis pela fumaça gerada, e os parâmetros físicos desta etapa são a temperatura de início da pirólise e as entalpias de reação.

Se a proporção dos gases inflamáveis for suficiente poderá haver a ignição e a chama se propaga por todo o produto. Na fase de ignição, o oxigênio que restou da pirólise é difundido na forma de gás. A ignição ocorre quando é gerada uma zona de queima gasosa com condições adequadas de temperatura, de concentração de gases combustíveis e de oxigênio em níveis favoráveis ao processo. A inflamabilidade de um material depende, além de sua composição química, da forma e da densidade (MOREIRA *et al.*, 1991).

Na etapa de propagação ocorre a combustão ocasionada pelos radicais livres gerados na pirólise que desencadeiam reações altamente exotérmicas. Nesta etapa, o fogo se propaga na matriz polimérica.

As características das chamas dependem intrinsecamente da relação entre o combustível (gases oriundos da pirólise do polímero) e o oxigênio disponível. Conforme diminui a quantidade de material combustível e de oxigênio, o processo de queima entra em estágio de extinção (GALLO; AGNELLI, 1998).

Os compósitos poliméricos termoplásticos e outros materiais poliméricos possuem amplas aplicações. Atualmente observam-se as crescentes exigências das normas de segurança. Nesta perspectiva, a inflamabilidade é uma das barreiras de utilização de alguns polímeros, uma vez que oferecem risco para segurança dos usuários (GALLO; AGNELLI, 1998). Logo, há um grande incentivo para o desenvolvimento de retardantes de chamas, que reduzem a probabilidade de combustão durante a fase de iniciação do fogo, bem como a velocidade de propagação da chama.

Desta forma, um retardante de chama pode inibir ou extinguir o processo de combustão dependendo da sua natureza; este pode atuar quimicamente e ou fisicamente nas fases sólida, líquida ou gasosa interferindo na combustão durante um estágio particular desse

processo, por exemplo, durante o aquecimento, decomposição, ignição ou propagação da chama.

De acordo com Rabello (2000), um material é considerado um bom retardante de chamas se atender os seguintes requisitos: fornecer um efeito durável com pequenas quantidades utilizadas; fácil incorporação; não ter efeito corrosivo nos equipamentos; não afetar as propriedades mecânicas do polímero; não decompor ou reagir com o polímero durante o processamento; não apresentar características de migração; não alterar a estabilidade do polímero; não apresentar toxicidade e gerar pouca fumaça.

Vale salientar que nenhum material agrega todos os itens acima citados sendo necessário analisar a aplicação do mesmo para avaliar quais são os requisitos relevantes em tal aplicação. Quanto aos mecanismos de ação, o retardante pode atuar fisicamente, quimicamente, ou de ambas as formas nas fases sólidas, líquidas ou gasosas; interferindo com uma etapa particular do processo de queima.

### **2.3.2 A Utilização de Compostos Retardantes de Chama em Materiais Poliméricos**

O polietileno, assim como todos os materiais orgânicos, é, em maior ou menor medida, inflamável, por este motivo tem sido grande o interesse e preocupação, devido à crescente aplicação deste material em diversos produtos (WANG, 2000). Por esta razão é essencial evitar a combustão, através da utilização de retardantes de chama, visando inibir a probabilidade de combustão durante o início do fogo, assim como a velocidade de propagação da chama (CANAUD; VISCONDE; NUNES, 2001; MOREIRA *et al.*, 1991).

Uma das alternativas encontradas, que confere a propriedade de resistência à combustão, é a incorporação de aditivos retardantes de chama agregados aos materiais poliméricos. De acordo com Wang (2000), visando diminuir a inflamabilidade algumas substâncias são adicionadas ao polímero a fim de retardar ou até mesmo extinguir o processo de queima, sendo estas substâncias denominadas retardantes de chamas, as quais são amplamente utilizadas na síntese de materiais poliméricos. Para Veen e Boer (2012), os mais utilizados pelas indústrias são os hidróxidos metálicos e os aditivos à base de halogênios. São determinados de aditivos quando utilizados em concentrações elevadas, pois alteram negativamente as propriedades mecânicas, principalmente a resistência à tração e geram um alto grau de toxicidade durante os processos de combustão.

Os retardantes de chamas podem ser determinados como compostos aptos a interferir nos mecanismos de ignição e de propagação da chama durante um processo de combustão, a fim de diminuir o tempo de queima de um material ou até mesmo cessar a transformação química. Segundo Mouritz e Gibson (2006), os retardantes de chama são os aditivos reativos que, incorporados à matriz polimérica, atribuem propriedades antichamas ou melhorias na resistência à chama. A utilização de um determinado tipo de antichamas depende do polímero, da utilização do produto, do processamento e de outros aditivos presentes, sendo que os retardantes de chama utilizados em materiais poliméricos, dividem-se em inorgânicos e orgânicos, podendo os últimos serem reativos ou não reativos.

Em nosso cotidiano, nos deparamos com diversos polímeros com retardantes de chama, sendo que a grande parte desses materiais são utilizados para a construção civil (isolantes térmicos, revestimento de paredes, coberturas e tetos, materiais para proteção para cabos condutores na parte elétrica), transporte e indústria automobilística (peças dos motores, painéis e assentos), têxtil, aeronáutica, moveleira e em eletroeletrônicos (GALLO; AGNELLI, 1998).

Vale destacar que, para estes materiais serem fabricados e utilizados, devem atender leis específicas para cada setor industrial, além de necessariamente estarem em acordo com as leis nacionais e internacionais para materiais inflamáveis. Entretanto, a incorporação de retardantes de chama pode danificar as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, e, sendo assim, é necessário encontrar as condições ideais para manter as propriedades ópticas, mecânicas ou elétricas e o efetivo efeito antichamas (ZHANG *et al.*, 2005).

O desempenho dos retardantes de chamas incide em interferir química, física ou sinergicamente no mecanismo de combustão de um polímero (HORROCKS; PRICE, 2000; LAOUTID *et al.*, 2009). Fisicamente, os retardantes de chamas atuam por resfriamento, quando os processos endotérmicos ativados pelo agente retardante de chamas resfriam o substrato em temperaturas abaixo das requeridas para a ocorrência de pirólise. Quimicamente, as reações que intervêm no processo de combustão ocorrem nas fases sólidas e gasosas, ou seja, os retardantes tem como função interromper as ações dos radicais livres nos processos de combustão (GALLO; AGNELLI, 1998).

Tabela 3 – Consumo de retardantes de chama

Classe	Tipo	Percentual de Consumo	Percentual Geral
Inorgânicos	Hidróxido de alumínio	44,4	57,2
	Trióxido de antimônio	7,6	
	Compostos de bromo	1,7	
	Outros	3,5	
Orgânicos não reativos	Compostos de fósforo	14,7	29,3
	Compostos de cloro	8,2	
	Compostos de bromo	6,4	
Orgânicos reativos	-	13,5	13,5

Fonte: Ribeiro *et al.* (2013).

A Tabela 3 apresenta o percentual de consumo de retardantes de chama, onde é possível perceber que os antichamas inorgânicos são os mais utilizados e, dentre estes, podemos citar o hidróxido de alumínio, que será abordado na próxima seção.

Segundo Félix (2010), sinergicamente, a utilização de elementos ativos ou sistemas podem atuar com os aditivos retardantes de chamas, com a atribuição de melhorar a eficiência do aditivo, provocando a redução do percentual incorporado na matriz polimérica do aditivo.

### 2.3.3 Utilização do Hidróxido de Alumínio como Retardante de Chama

Os hidróxidos metálicos são os retardantes de chama mais utilizados no mercado, pois apresentam baixo custo e não emitem gases poluentes durante a queima dos materiais poliméricos. Conforme descrito anteriormente, os retardantes de chamas podem ser incorporados na etapa de polimerização ou na etapa de processamento do polímero, sendo que é necessária uma boa dispersão na matriz polimérica para ocorrer um desempenho satisfatório. Veen e Boer (2012), apontam que o consumo total de retardantes de chama em 2006 foi de 465 mil toneladas, dos quais 54% são provenientes de hidróxidos metálicos.

De acordo com Ribeiro *et al.* (2013), o maior percentual de consumo de antichamas é de hidróxido de alumínio (45%), justificam-se devido ao baixo custo, facilidade de obtenção e de boa processabilidade com os termoplásticos (LE BRAS *et al.*, 2005; YANG 2015). Segundo Moreira *et al.* (1991), a terminologia alumina tri-hidratada utilizando a fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  são considerados incorretos, tendo em vista que a estrutura cristalina da Gibsita não possui água molecular, sendo correto denominar hidróxido de alumínio com fórmula  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

A atuação do hidróxido de alumínio (Figura 8) é baseada em sua decomposição através de reação endotérmica com liberação de três moléculas de água que atuam durante o processo de combustão como agente supressor de fumaça (MOREIRA *et al.*, 1991; CANAUD; VISCONDE; NUNES, 2001). Na temperatura entre 250 °C a 320 °C o hidróxido de alumínio se decompõe de acordo com a Equação (4).

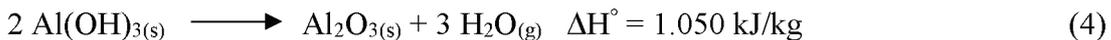
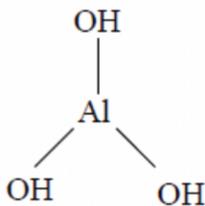


Figura 8 – Estrutura molecular do hidróxido de alumínio



Fonte: Ribeiro *et al.* (2013).

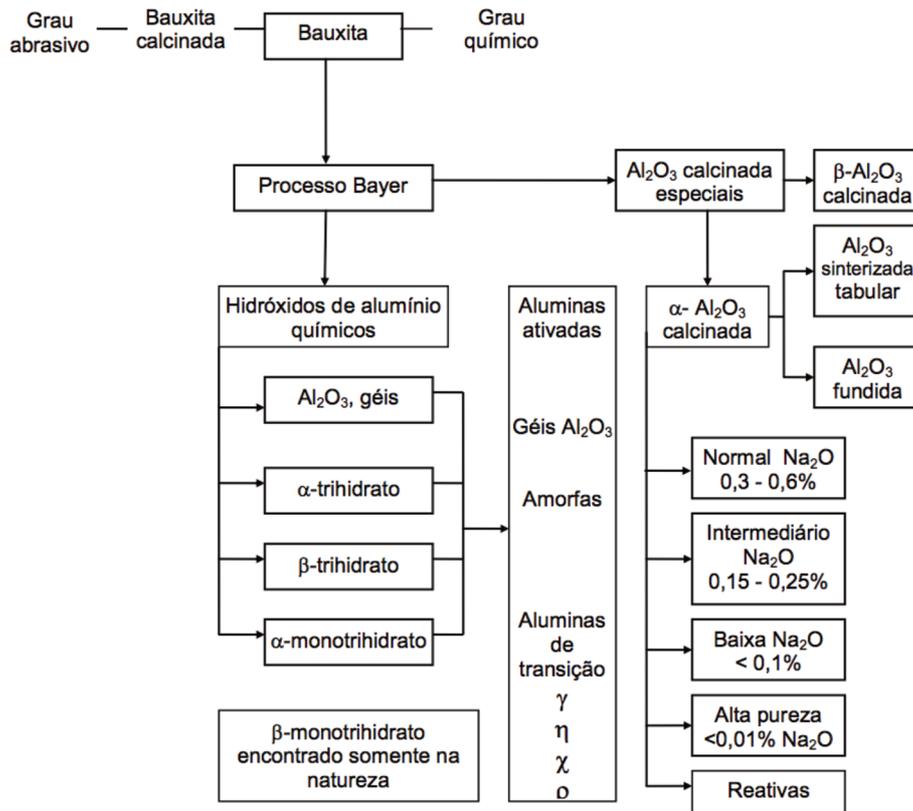
O hidróxido de alumínio se decompõe endotermicamente com entalpia de 1.050 kJ/kg e têm como produtos a água e a alumina (DAIMATSU *et al.*, 2007), o que contribui para resfriar o material, sendo que, a água liberada (36% em massa, cerca de 800 ml/g a 230 °C) dilui os gases combustíveis tóxicos ou substâncias corrosivas durante a queima. Além disso, o conseqüente efeito do Al(OH)<sub>3</sub> é a formação de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como uma camada protetora e inibidora na superfície do material, isolante térmico, reduzindo a propagação do oxigênio para o meio reativo e dificultando a troca de calor entre a zona de queima e a superfície do polímero. O vapor d'água liberado reduz a quantidade de oxigênio da fase condensada e na zona de queima gasosa. (CANAUD; VISCONDE; NUNES, 2001; GALLO; AGNELLI, 1998; LAOUTID *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2015).

A cinética da Equação (4) é tão favorável que o calor extraído do substrato é equivalente ao fluxo de calor observado entre a queima gasosa e de pirólise da maioria dos polímeros, sendo que, para o polietileno o fluxo de calor entre as zonas de combustão e pirólise ocorre em cerca de 700 cal/min. Desta forma, a atuação do hidróxido de alumínio se dá na retirada de calor, inibindo as etapas de aquecimento e pirólise, assim como na retirada de oxigênio, inibindo as reações de pirólise e ignição (GALLO; AGNELLI, 1998).

A bauxita é o mineral mais utilizado para a produção de alumina e de alumínio, sendo que sua classificação depende dos teores de óxido de alumínio e óxido de silício, além da natureza mineralógica do hidróxido de alumínio presente. Grande parte da bauxita é sintetizada através do processo Bayer, sendo seus principais produtos descritos conforme a Figura 9.

Sinteticamente e na natureza são conhecidos cinco hidróxidos de alumínio, sendo os hidróxidos cristalinos compostos por três trihidróxidos denominados de Gibsita, Baierita e Nordstrandita com fórmula  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e dois monohidróxidos, a Boemita e Diásporo com fórmula  $\text{AlOOH}$ . Denigres Filho (2016) destaca que a boemita é um dos oxihidróxidos de alumínio ( $\text{AlOOH}$ ) mais estáveis em temperaturas elevadas quando comparado com os trihidróxidos  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . As propriedades estruturais dos hidróxidos de alumínio podem ser observadas através da Tabela 4.

Figura 9 – Principais produtos obtidos a partir da síntese da bauxita



Fonte: Darragh (1982).

Tabela 4 – Propriedades estruturais dos hidróxidos de alumínio

Fase	Fórmula	Sistema Cristalino	Moléculas por Cella Unitária	Parâmetros de Rede (nm)			Densidade
Baierita	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	monoclínico	2	0,5062	0,8671	0,4713	2,53
Gibsita	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	monoclínico	4	0,8684	0,5078	0,9136	2,42
Gibsita	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	triclínico	16	1,7330	1,0080	0,9730	-
Nordstrandita	$\text{Al(OH)}_3$	triclínico	2	0,5114	0,5082	0,5127	-
Díásporo	$\text{AlOOH}$	ortorrômbico	2	0,4396	0,9426	0,2844	3,44
Boemita	$\text{AlOOH}$	ortorrômbico	2	0,2868	1,2230	0,3692	3,01

Fonte: Hudson, Misra e Wefers (1987).

De acordo com Hudson, Wefers e Misra (1987), a gibsita possui estrutura monoclínica e hábito pseudo-hexagonal tabular, enquanto a boemita cristaliza em ortorrômbica e é formada pelo empilhamento de folhas octaédricas de  $\text{AlO(OH)}$  com os íons de oxigênio localizados nas folhas (OI) ou nas suas superfícies (OII).

A desidroxilação térmica de hidróxidos de alumínio produzem aluminas cristalinas denominadas de aluminas de transição e são designadas pelas letras gregas: gama ( $\gamma$ ), delta ( $\delta$ ), teta ( $\theta$ ), chi ( $\chi$ ) e kapa ( $\kappa$ ), as quais estão relacionadas principalmente à temperatura de calcinação, atmosfera presente durante a calcinação, tipo e granulometria do hidróxido de partida. A Figura 10 apresenta as transformações dos hidróxidos e dos oxihidróxidos de alumínio e as respectivas temperaturas de transformação das fases cristalinas da alumina.

Figura 10 – Modificações dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio e suas temperaturas de transformação das fases cristalinas

$\gamma\text{-Al(OH)}_3$ (gibsita)	$\xrightarrow{280^\circ\text{C}}$	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{800^\circ\text{C}}$	$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Eq. 1)		
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (baierita)	$\xrightarrow{280^\circ\text{C}}$	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{830^\circ\text{C}}$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Eq. 2)		
$\gamma\text{-AlO(OH)}$ (boemita grossa)	$\xrightarrow{450^\circ\text{C}}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tetragonal	$\xrightarrow{800^\circ\text{C}}$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{920^\circ\text{C}}$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Eq. 3)
$\gamma\text{-AlO(OH)}$ (boemita fina)	$\xrightarrow{400^\circ\text{C}}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cúbica	$\xrightarrow{920^\circ\text{C}}$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{1050^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Eq. 4)		
$\text{Al(OH)}_3 / \text{AlO(OH)}$ (gibsita/baierita/boemita)	$\xrightarrow{250^\circ\text{C}}$	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ cúbica	$\xrightarrow{830^\circ\text{C}}$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Eq. 5)		
$\text{AlO(OH)}$ (díásporo)	$\xrightarrow{500^\circ\text{C}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$					(Eq. 6)		

Fonte: Denigres Filho (2016).

Segundo Zhang *et al.* (2005), para que o hidróxido de alumínio atue como agente antichamas e como supressor de fumaça é necessário utilizar mais de 50%, deste aditivo, sendo que a sua presença não contribui nas propriedades mecânicas do material polimérico. Assim, é necessário tratar o material tendendo maior aderência ao polímero (CANAUD; VISCONDE; NUNES, 2001; MASSON; MIRANDA; AGNELLI, 2003; ZHANG *et al.*, 2005). Acredita-se que esses hidróxidos em escala nanométrica, possuam desempenhos melhores e em percentuais menores (DAIMATSU *et al.*, 2007).

#### 2.4 TESTE DE FLAMABILIDADE DE MATERIAIS PLÁSTICOS (NORMA UL-94)

Os ensaios de flamabilidade podem ser realizados em pequena ou grande escala, utilizados para simular situações reais, entretanto, as simulações em grande escala são difíceis de serem realizados em laboratório e demandam tempo e muitos recursos. As simulações executadas em pequena escala não simulam incêndio, mas são necessárias para verificar os parâmetros sobre o comportamento do material polimérico diante desta ocorrência (CANAUD; VISCONDE; NUNES, 2001; GALLO; AGNELLI, 1998; LE BRAS *et al.*, 2005).

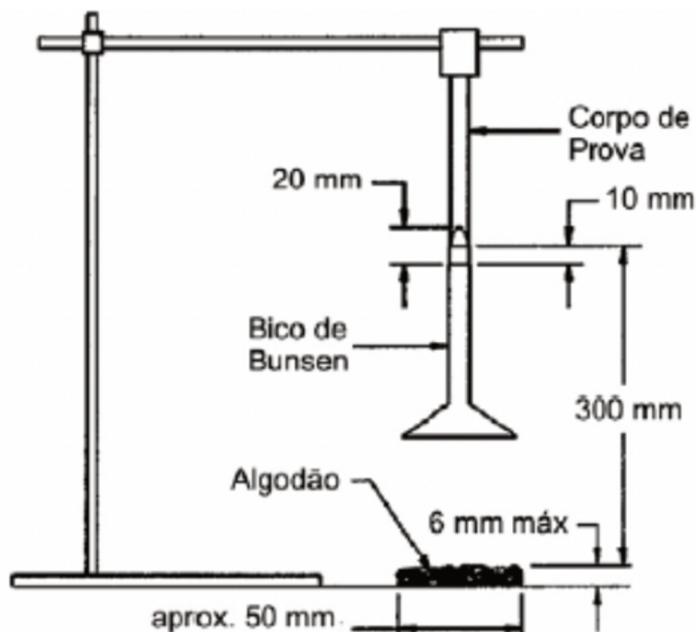
Devido ao marco regulatório adotado pelos órgãos normatizadores e reguladores de produtos, ensaios foram seguidos para comprovar a eficiência de aditivos quanto a propriedades retardantes de chama, ou seja, avaliam tanto o tempo de propagação da chama quanto as características dos materiais.

Diversos são os métodos empregados para determinar os parâmetros de flamabilidade, dentre os mais utilizados e aceitos a nível internacional, assim como os utilizados neste trabalho, é o teste de flamabilidade de materiais plásticos para peças de aplicativos e dispositivos (Norma UL 94), desenvolvido pelo laboratório americano Underwriters Laboratories (UL) de controle de qualidade. Assim, pesquisa-se a flamabilidade e o comportamento dos materiais poliméricos diante da chama, avaliando as alterações da queima antes, após e/ou durante o processo de queima (GOLD, 2006). Segundo a norma UL 94 HB (Horizontal Burning) o ensaio ocorre com o material de modo horizontal sendo submetido a uma fonte de ignição da chama, enquanto na norma UL 94 VB (Vertical Burning) o material é exposto a chama em posição vertical.

O ensaio referente a norma UL 94 VB (Vertical Burning) consiste em aplicar por 10 s uma chama de 20 mm em um corpo de prova com dimensões de 125 mm × 13 mm × 1,0

mm, na posição vertical. O tempo entre a retirada do fogo e o desaparecimento da chama no corpo de prova é denominado  $t_1$ , se ocorrer. Caso aconteça, aplica-se novamente o fogo por mais 10 s e registra-se novamente o tempo entre a retirada da chama e o desaparecimento do fogo, considerando-o como  $t_2$ . O tempo que o corpo de prova permanece incandescente é verificado após a segunda aplicação e é designado por  $t_3$ . Utiliza-se abaixo do corpo de prova algodão, objetivando analisar a propagação da chama para outros materiais no ambiente em condição incendiária, sendo que a Figura 11 apresenta o esquema para o ensaio de flamabilidade, conforme a norma UL 94 VB.

Figura 11 – Representação esquemática para o ensaio da norma UL 94 VB



Fonte: Gold (2006).

Este ensaio consiste em avaliar a capacidade do material de propagar a chama na mesma direção em que se propagam os produtos de pirólise, a direção vertical. O ensaio de queima vertical é utilizado internacionalmente para caracterizar a inflamabilidade de compostos poliméricos utilizados em produtos elétricos de uso doméstico (GALLO E AGNELLI, 1998).

Tabela 5 – Critérios referentes a avaliação da norma UL 94 VB (Vertical Burning)

<b>Segundo Underwriters Laboratories – UL 94 VB (Vertical Burning).</b>			
<b>Critérios</b>	<b>V-0</b>	<b>V-1</b>	<b>V-2</b>
Tempo máximo de queima de cada corpo de prova ( $t_1$ ou $t_2$ )	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Tempo total de queima do conjunto de 5 corpos de prova (somatório $t_1 + t_2$ de cada corpo de prova)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Tempo de queima mais tempo de incandescência de cada corpo de prova após a segunda aplicação da chama ( $t_2 + t_3$ )	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Queima do corpo de prova até o prendedor por propagação da chama ou incandescência	Não	Não	Não
Queima do algodão por gotas ou fagulhas emitidas	Não	Não	Sim

Fonte: Gold (2006).

Existem critérios referentes a avaliação da norma UL 94 VB (Vertical Burning) de queima vertical, onde o material é caracterizado conforme três categorias V-0, V-1 e V-2, sendo V-0 a mais rigorosa, exigindo que a chama seja extinta em tempo igual ou inferior a 50 s, conforme mostra a Tabela 5.

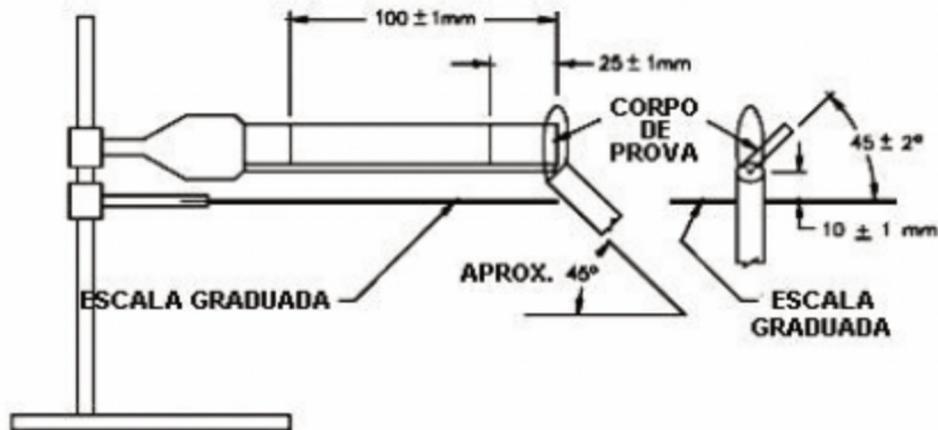
No experimento de acordo com a norma UL 94 HB (Horizontal Burning), o ensaio de flamabilidade tem como finalidade determinar a taxa de queima linear, ou seja, o mesmo é utilizado para classificar o material polimérico através da velocidade de queima do material.

Neste ensaio, o fogo é sobreposto à extremidade livre de corpo de prova de 125,0 mm × 13,0 mm × 1,0 mm durante um tempo de 30 s. Conta-se o tempo até o fogo atingir a marca de 100 mm. O bico de Bunsen deve estar inclinado a um ângulo de 45° e ajustado de modo a produzir uma chama azul de comprimento igual a 20 mm na posição vertical. Caso a chama extinga-se antes, deve-se medir o comprimento linear afetado pela queima, sendo o experimento repetido, ao menos, três vezes, sendo a taxa de combustão linear (V), em milímetros por minuto, determinada através da Equação (5):

$$V = \frac{60.L}{t} \quad (5)$$

onde  $L$  é o comprimento danificado no corpo de prova pela queima, em milímetros, e o  $t$  é o tempo médio de combustão, em segundos (GOLD, 2006). A Figura 12 apresenta o esquema para a realização do ensaio segundo a norma UL 94 HB.

Figura 12 – Representação do esquema para o ensaio da norma UL 94 HB



Fonte: Gold (2006).

Sendo assim, os experimentos de acordo com as normas UL 94 HB e UL 94 HB serão utilizadas com o objetivo de estudar a flamabilidade e retardância da chama de compósitos formados pelo polietileno de baixa densidade linear, com incorporação do resíduo de anodização de alumínio e das nanopartículas de alumínio em diferentes proporções.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais e os materiais utilizados para obtenção das nanopartículas de hidróxido de alumínio (NP-Al) a partir do resíduo de anodização de alumínio (RAA). São discutidos aspectos relativos aos procedimentos de síntese e caracterização das NP-Al a partir do RAA e o planejamento experimental para a avaliação do efeito dos parâmetros da síntese nas propriedades de obtenção das NP-Al. Aborda-se ainda, o tratamento térmico do RAA e das NP-Al, a produção dos nanocompósitos de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) com a NP-Al e o RAA em diferentes formulações, assim como as propriedades mecânicas do nanocompósito e sua eficiência como retardante de chamas.

#### 3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

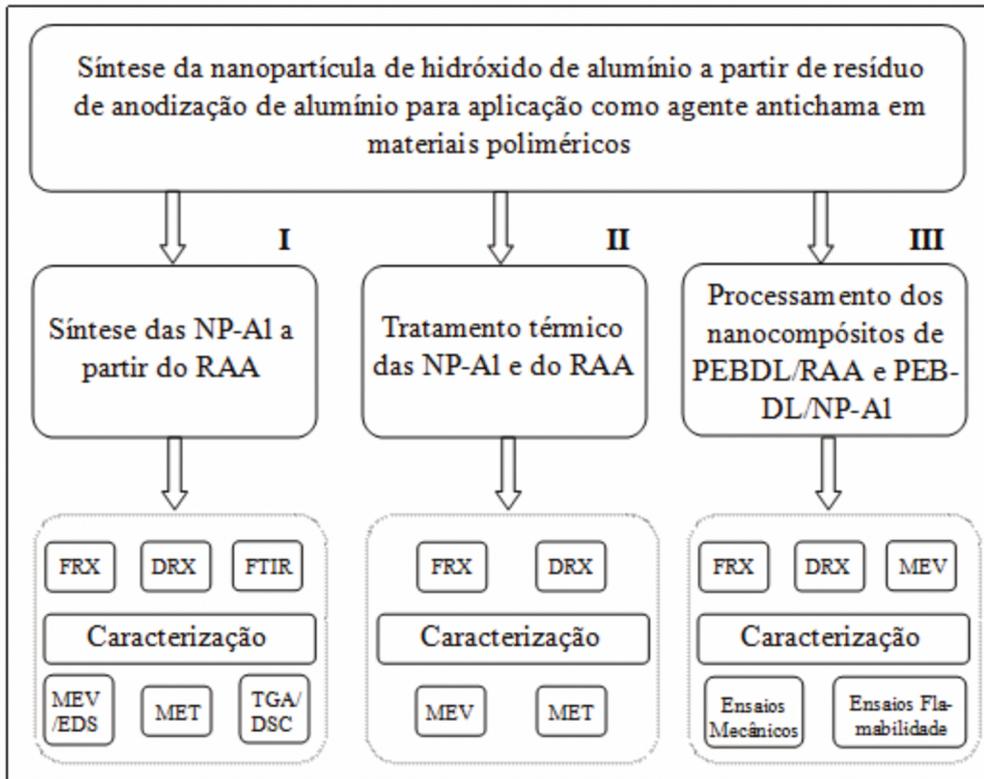
Para alcançar os objetivos propostos, a metodologia foi dividida em etapas, conforme apresentado na Figura 13. Os equipamentos e reagentes necessários para a realização dos procedimentos experimentais foram disponibilizados pela Universidade do Sul de Santa Catarina – UNISUL no Laboratório de Polímeros e no Laboratório de Cerâmica, pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC no Laboratório de Materiais e Computação Científica do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (LABMAC) e Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pela Faculdade SATC no Centro Tecnológico (CTSATC) e pelo Laboratório de Tecnologia de Materiais (LATEM) da Universidade Comunitária da Região de Chapecó – UNOCHAPECÓ e no Laboratório de Análise e Desenvolvimento de Produtos da empresa Canguru Plásticos.

Desta maneira, as três etapas principais desta pesquisa estão descritas a seguir:

- I. Etapa I – Síntese da nanopartícula de hidróxido de alumínio: nesta fase foram obtidas as NP-Al a partir do RAA através do método de precipitação, além de caracterizá-las.
- II. Etapa II – Tratamento térmico: o RAA assim como as nanopartículas NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6 foram calcinados e caracterizados.
- III. Etapa III – Processamento dos nanocompósitos: as NP-Al assim como o RAA foram incorporados ao polietileno de baixa densidade linear visando a obtenção dos filmes poliméricos de PEBDL/NP-Al e PEBDL/RAA em diferentes proporções, sendo

caracterizadas através de análises de TGA, DSC, propriedades mecânicas e, as propriedades de retardantes de chamas a partir das normas UL 94 VB e UL 94 HB.

Figura 13 – Principais etapas da pesquisa



Fonte: elaboração da autora, 2018.

O resíduo de anodização de alumínio foi obtido de uma empresa de produção de alumínio situada na região Sul de Santa Catarina. O RAA apresentava coloração branca acinzentada, inodora e elevada umidade, sendo que no presente estudo o processo de precipitação (síntese hidrotérmica) foi realizado em meio aquoso a baixa temperatura para a preparação das nanopartículas de hidróxido de alumínio.

Tabela 6 – Reagentes utilizados para as reações de precipitação das nanopartículas de hidróxido de alumínio a partir do resíduo de anodização de alumínio

Reagente	Fórmula Química	Aspecto Físico	Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)	Fornecedor
Hidróxido de Sódio	NaOH	Sólido	PA 99%	40	Anidrol
Ácido Clorídrico	HCl	Líquido	PA-ACS	36,46	Anidrol

Fonte: elaboração da autora, 2018.

Para as reações de precipitação das nanopartículas de hidróxido de alumínio foram utilizados os reagentes químicos de grau analítico apresentados na Tabela 6. As reações de síntese e experimentos que fizeram parte da pesquisa foram realizadas em solução aquosa com água deionizada.

A escolha dos reagentes usados para as sínteses foi baseada nos trabalhos de Khazaei *et al.* (2016), Louaer, Wang e Guo (2013) e Mahinroosta e Allahverdi (2018).

As propriedades do polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) copolímero buteno-1, de distribuição de massa molar estreita, sem aditivos deslizantes, do fornecedor Braskem, denominado ML 2400N, com índice de fluidez 20,0 g/10 min e a densidade 0,926 g/cm<sup>3</sup> encontram-se descritas na Tabela 7. O PEBDL foi utilizado na produção de *masterbatches* com e sem aditivos para posterior aplicação e obtenção de corpos de prova extrusados.

Tabela 7 – Propriedades do PEBDL conforme ASTM D 4703

Propriedades	Valor	Norma ASTM
Tensão na ruptura (MPa)	11	D 638
Alongamento na ruptura (%)	340	D 638
Módulo secante 1% (MPa)	415	D 638
Resistência ao impacto Izod (J/m)	485	D 256

Fonte: Braskem (2010).

## 3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

### 3.2.1 Síntese das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al) a Partir do Resíduo de Anodização de Alumínio (RAA)

A rota de preparação das nanopartículas de hidróxido de alumínio, neste trabalho

denominadas de NP-Al, foi a síntese por precipitação em meio aquoso (*wet chemical precipitaton*), pois esta se destaca por apresentar vantagens no controle dos parâmetros utilizados no processo de obtenção de pós com partículas finas, pela homogeneidade química, pela elevada área superficial e pelo baixo custo dos reagentes (YAMAGATA, 2004).

O método utilizado para a obtenção das NP-Al foi baseado em trabalhos já descritos e consolidados na literatura (KHAZAEI *et al.*, 2016; LOUAER; WANG; GUO 2013; MAHINROOSTA; ALLAHVERDI, 2018).

A primeira etapa do processo (etapa 1) compreendeu a secagem do resíduo de anodização, onde o mesmo foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas, na sequência foi macerado e pesou-se 15 g do mesmo, sendo dissolvidos em 200 mL de água deionizada e adicionado uma pequena quantidade de ácido clorídrico (0,96 mol/L) por uma hora em um reator de vidro encamisado de três gargalos. O aquecimento durante a lixiviação foi realizado utilizando um equipamento de banho termocriostático digital (MQBTC 99-20 Microquímica). A agitação foi executada usando um agitador mecânico de hélice digital (IKA RW 20 CQA Química) a 300 rpm. Após uma hora, o lixiviado foi filtrado em um papel de filtro Unifil.

No material resultante da etapa 1, foi avaliado o efeito da temperatura, da concentração de hidróxido de sódio e do agente precipitante utilizado (HCl) na eficiência do processo de precipitação da nanopartícula de hidróxido de alumínio. Para a definição das condições experimentais do estudo foi aplicada a metodologia de planejamento experimental fatorial do tipo 2<sup>3</sup>. As temperaturas estabelecidas foram de 50 °C e 80 °C, as proporções de hidróxido de sódio, para a produção do aluminato de sódio, foram de 6,1 mol/L e 3,3 mol/L e a concentração de ácido clorídrico utilizado como agente precipitante foi 8,4 mol/L e 4,8 mol/L. Os experimentos definidos de acordo com a metodologia de planejamento experimental são apresentados na matriz de planejamento na Tabela 8. A eficiência do processo de síntese da NP-Al será avaliada através das propriedades morfológicas (tamanho da partícula, formato das partículas), cristalográficas (cristalinidade e tipo de fases), térmicas (TGA/DSC) e os grupos funcionais.

Tabela 8 – Experimentos definidos segundo a metodologia de planejamento experimental para avaliação do efeito da temperatura, concentração de hidróxido de sódio e do agente precipitante (HCl) para a formação das NP-Al

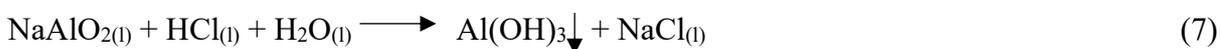
Amostra	Temperatura (°C)	Concentração de NaOH (mol/L)	Concentração do Precipitante HCl (mol/L)
NP-Al 1	50	3,3	4,8
NP-Al 2	50	6,1	4,8
NP-Al 3	50	3,3	8,4
NP-Al 4	50	6,1	8,4
NP-Al 5	80	3,3	4,8
NP-Al 6	80	6,1	4,8
NP-Al 7	80	3,3	8,4
NP-Al 8	80	6,1	8,4

Fonte: elaboração da autora, 2018.

Na segunda etapa do processo, o sólido obtido durante a etapa 1 foi adicionado novamente ao reator com 200 mL de água deionizada e, através do uso de uma bureta, acrescentou-se hidróxido de sódio gota a gota para a produção do aluminato de sódio, conforme a reação apresentada na Equação (6).

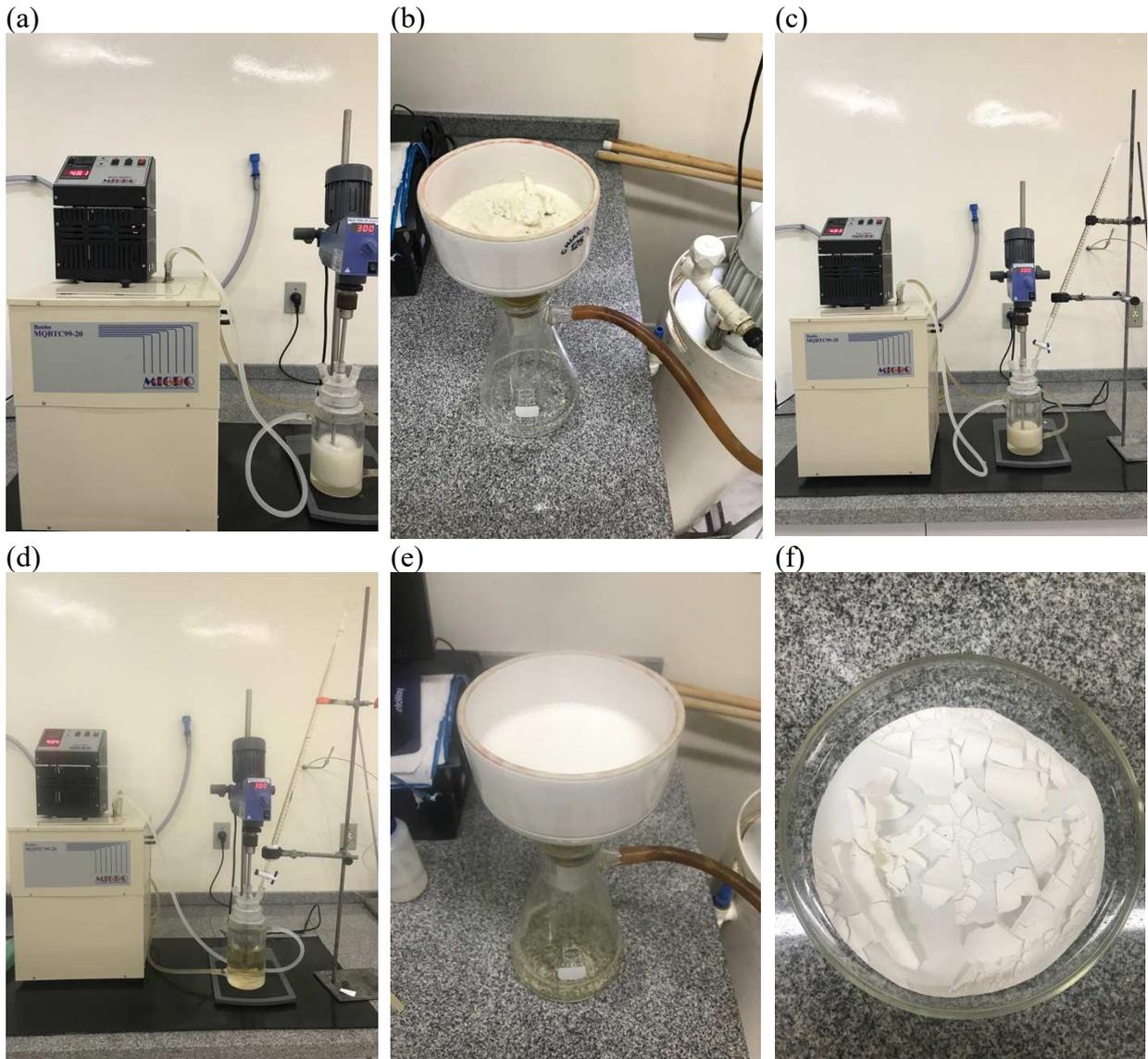


Decorridas duas horas, deu-se início à etapa 3, onde o aluminato de sódio obtido na segunda etapa foi filtrado através de um papel de filtro Unifil, sendo a solução adicionada novamente ao reator e então acrescentado o ácido clorídrico como agente precipitante (de acordo com o planejamento detalhado na Tabela 8), a uma taxa de 1 mL/min para a produção da nanopartícula de hidróxido de alumínio (Equação (7)).



Na quarta etapa do processo, a fase sólida foi abundantemente lavada com água destilada para remover as impurezas e o precipitado obtido foi seco a 100 °C por 2 h em estufa. Após a secagem, as nanopartículas de hidróxido de alumínio foram desaglomeradas em um almofariz, sendo que o processo da síntese por precipitação é ilustrado através da Figura 14.

Figura 14 – Etapas da síntese para obtenção das nanopartículas de hidróxido de alumínio a) lixívia ácida; b) filtragem c) produção do aluminato de sódio; d) utilização do ácido clorídrico como agente precipitante; e) filtração e lavagem com água; f) obtenção da nanopartícula de hidróxido de alumínio; g) nanopartícula de hidróxido de alumínio após a secagem

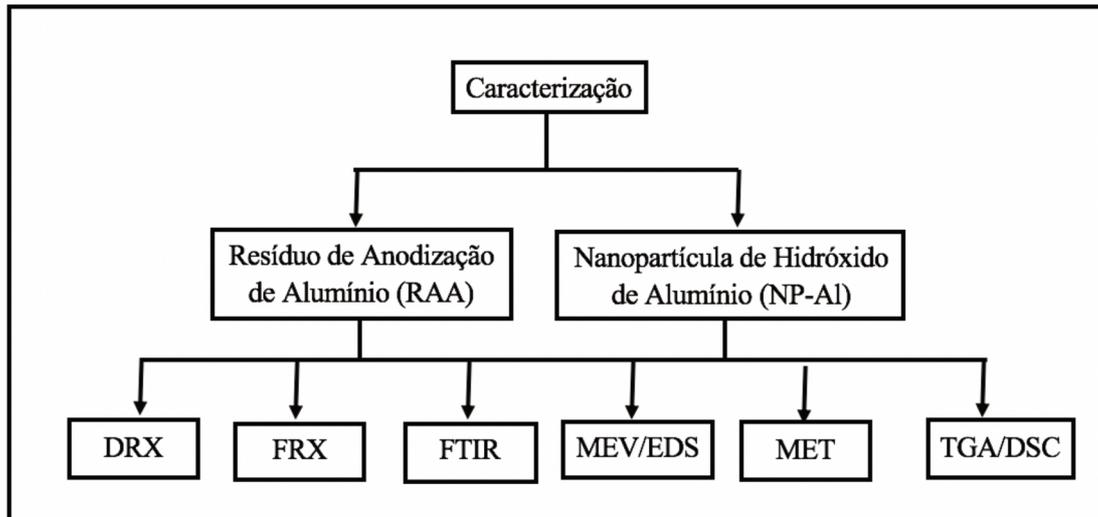


Fonte: elaboração da autora, 2018.

O RAA, assim como as NP-Al obtidas a partir do processo de precipitação, foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), com energy dispersive X-ray (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise térmica (TGA/DSC).

O fluxograma da Figura 15 apresenta de forma resumida as técnicas utilizadas na caracterização do RAA e das NP-Al obtidas após o processo de precipitação, sendo que a descrição de todas as técnicas está detalhada no decorrer desta seção.

Figura 15 – Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização do RAA e das NP-Al obtidas após o processo de precipitação



Fonte: elaboração da autora, 2018.

### 3.2.2 Tratamento Térmico do Resíduo de Anodização de Alumínio (RAA) e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al 1, NP-Al 2 E NP-Al 6)

O critério utilizado na definição das nanopartículas de hidróxido de alumínio a serem submetidas ao tratamento térmico foi a eficiência do processo de síntese das NP-Al a partir do RAA, sendo escolhidas as nanopartículas NP-Al 1 (menor eficiência), NP-Al 2 (nanocompósito), e NP-Al 6 (maior eficiência), assim como o RAA, visando a obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina).

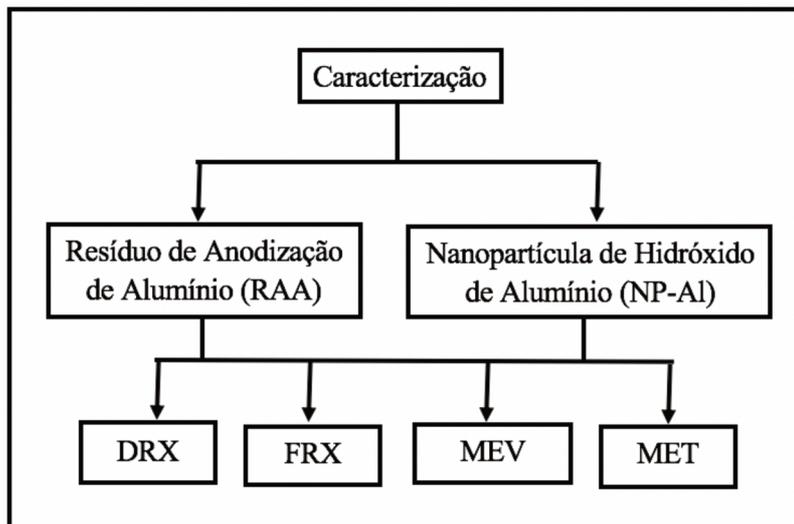
As amostras foram tratadas a temperatura de  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  para obtenção da alumina, sendo calcinadas em forno mufla, com uma rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e patamar de queima de 2 horas, realizado no Centro Tecnológico da Faculdade SATC (CTSATC).

O método utilizado para a calcinação do RAA e das NP-Al foi baseado em trabalhos já descritos e consolidados na literatura (AQUINO, 2007; COSTA, 2013; FLORIANO, 2014; LEITE, 2008; MARTINS, 2006; MORAES, 2010; SARTOR, 2006; RAUPPE-PEREIRA *et*

*al.*, 2008).

O fluxograma da Figura 16 apresenta de forma resumida as técnicas utilizadas na caracterização após o tratamento térmico do RAA e das NP-Al obtidas após o processo de calcinação, sendo que a descrição de todas as técnicas está detalhada no decorrer desta seção.

Figura 16 – Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização após o tratamento térmico do RAA e das NP-Al após o processo de calcinação



Fonte: elaboração da autora, 2018.

### 3.2.3 Caracterização dos Materiais

O RAA, as NP-Al, as amostras calcinadas, assim como os nanocompósitos produzidos, foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energy Dispersive X-Ray (EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Análise Térmica (TGA/DSC).

### 3.2.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) é um dos métodos mais utilizados no estudo dos materiais, pois trata-se de uma técnica elementar, que permite a identificação dos elementos presentes em uma amostra.

A análise da composição química em termos de óxidos do RAA, das NP-Al e das amostras calcinadas foram obtidas pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). Para o procedimento de análise química, as amostras foram secas a 100 °C, sendo que a varredura química foi realizada a partir de pastilha prensada e analisada através do método de espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) realizada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX 7000. Para tanto, utilizam-se como parâmetros a voltagem de 15 kV, corrente a 10uA e raio-X de ródio, disponível no Centro Tecnológico da Faculdade SATC (CTSATC), sendo uma análise semiquantitativa e os resultados expressos na forma de óxidos.

A análise de perda ao fogo foi realizada em um forno mufla, ficando a amostra exposta por quatro horas a 950 °C. O método de varredura química consistiu em análise semiquantitativa por meio do programa PCEDX Pro da Shimadzu.

### 3.2.3.2 Difratomia de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes no RAA, nas NP-Al obtidas através do processo de precipitação em cada condição de síntese, assim como as amostras calcinadas.

A análise de difração de raios X (FRX) das amostras foi realizada no Centro Tecnológico da Faculdade SATC (CTSATC) utilizando equipamento marca Shimadzu, modelo LabX XRD-6100, com radiação cobre, potência de 40 kV e 30 mA. A técnica de difração de raios X é bastante utilizada em diversos estudos para determinar a fase do material, tamanho de cristalitos, comprovação da cristalinidade e a ausência de subprodutos.

As condições de análise foram: passo de 0,02°, tempo de passo de 0,6 segundos, sendo que para interpretação dos resultados utilizou-se o banco de dados disponível no software Match 3 para identificação das fases.

### 3.2.3.2.1 Cristalinidade através do Difratoograma de Raios X

A análise quantitativa do material cristalino presente no RAA, assim como nas NP-Al, foi aferida através de cálculos das integrais realizado nos difratogramas de raios X, utilizando como subsídio o *software OriginPro*, versão 8.5. Em primeiro lugar, calcula-se o valor da área total e, em seguida, com auxílio do software, é possível separar a área dos picos da região correspondente à parte amorfa do material. O percentual de cristalinidade é calculado dividindo o valor que corresponde a área calculada dos picos pelo valor calculado da área total. Frost *et al.* (2009) utilizou cálculos semelhantes conforme mostra a Equação (8):

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \text{área dos picos cristalinos/área total} \quad (8)$$

Cálculos semelhantes foram utilizados por Salmoria *et al.* (2008) e Nunes (2013) a fim de obter o índice de cristalinidade através dos difratograma de Raios X, através dos cálculos de área dos picos cristalinos e da área correspondente ao halo na região amorfa.

De acordo com Kniess (2005), os resultados obtidos através dos cálculos das intensidades das áreas podem não ser precisos, devido ao fato de não considerarem alguns parâmetros relativos ao desarranjo da fase cristalina. Entretanto, os valores obtidos serão utilizados para verificar quais nanopartículas de hidróxido de alumínio terão maiores mudanças estruturais, ou seja, quais amostras terão maior grau de cristalinidade.

### 3.2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O RAA, assim como as amostras sintetizadas das NP-Al, foram submetidas à análise de FTIR com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nos materiais e os aspectos de interação entre os componentes. Determinadas regiões podem sofrer diferentes vibrações conforme os estiramentos, simétricos ou assimétricos, e conforme os elementos envolvidos nas ligações. Os resultados foram comparados com dados descritos na literatura.

Para as análises foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho modelo Agilent Technologies – Cary 600 Series FTIR Spectrometer da Central de Análises do Departamento

de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

#### 3.2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS (energy dispersive X-ray detector)

A caracterização morfológica do RAA, das NP-Al, assim como das amostras calcinadas, foi realizada através da técnica de MEV, que permitiu fornecer informações acerca de suas estruturas. Quando acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS), fornece informações acerca da dispersão ou distribuição dos componentes.

As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS das amostras, utilizando o equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6390LV. As amostras foram pulverizadas sob fita de carbono sendo colocada sobre *stubs* e em seguida, recobertas com camada de ouro.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza quase todos os sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons, gerando uma grande quantidade de informações sobre as amostras. O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, onde estes podem ser caracterizados através da composição dos elementos desejados.

#### 3.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão possui alto poder de resolução e auxilia na identificação de propriedades morfológicas das partículas, estima o tamanho e verifica a sua cristalinidade. As amostras foram ultrassonificadas por 15 minutos em isopropanol Merck. O equipamento utilizado foi o modelo JEM-1011 TEM, da marca JEOL, pertencente ao LCME da UFSC.

As condições de análises foram: voltagem de aceleração máxima 100, resolução para imagem de ponto: 0,45 nm, resolução para imagem de linha: 0,20 nm, magnificação de 120.000x a 400.000x, estágio goniométrico com módulo de inclinação de  $\pm 20^\circ$  e difração de elétrons.

### 3.2.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica verifica as transformações nas amostras quando submetidas a altas temperaturas, as quais foram empregadas sobre o RAA e nas NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6.

A técnica de TGA também foi utilizada com o objetivo de avaliar as variações mássicas através do aumento controlado da temperatura dos filmes de PEBDL/RAA e PEBD/NP-Al e comparar com as análises do PEBDL. Esta técnica permite identificar a faixa de temperatura em que as amostras sofrem transformações de fases, a partir de reações de desidratação, oxidação, combustão ou decomposição.

O equipamento utilizado foi o analisador simultâneo (TGA/DSC), modelo Discovery SDT 650, da marca TA *Instruments*, disponível no Centro Tecnológico (CTSATC) da SATC. Os cadinhos utilizados foram de alumina, sendo o ensaio realizado em atmosfera ao ar sintético (21% O<sub>2</sub>/79% N<sub>2</sub>), com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1.200 °C, com isoterma de duas horas em 1.200 °C.

### 3.2.3.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LATEM) da Universidade Comunitária da Região de Chapecó – UNOCHAPECÓ em um equipamento Perkin Elmer, EUA. A técnica de aquecimento – resfriamento – reaquecimento foi utilizada na análise de DSC para excluir o histórico térmico das amostras. Foi utilizando aproximadamente 6-10 mg das amostras, num intervalo de temperatura de 25 °C a 200 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>, atmosfera inerte de nitrogênio de alta pureza com vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup>. As amostras foram analisadas por DSC com objetivo de comprovar a incorporação das NP-Al assim como o RAA ao PEBDL, e analisar o comportamento térmico relacionado com as variações de entalpia, como fusão e cristalização.

Os termogramas de DSC do segundo aquecimento das amostras foi analisado a fim de obter o grau de cristalinidade dos nanocompósitos que é dado pela razão da área do pico de

fusão abaixo da curva de aquecimento DSC para a entalpia de fusão de PEAD 100% cristalino, conforme Equação (9):

$$\alpha_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100}} \times 100\% \quad (9)$$

onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra durante a fusão,  $\Delta H_{100}$  é a entalpia de fusão da amostra para o polietileno 100% cristalino, isto é, 279 J/g (HUMMEL, 1996).

### 3.2.4 Processamento dos Nanocompósitos através da Incorporação do Resíduo de Anodização de Alumínio (RAA) e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al) ao Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL)

Conforme descrito anteriormente, a eficiência do processo de síntese das NP-Al foi avaliada através das propriedades morfológicas (tamanho da partícula, formato das partículas), cristalográficas (cristalinidade e tipo de fases), térmicas (TGA/DSC), grupos funcionais. Desta forma, definiu-se que seria incorporado ao PEBDL o RAA e as nanopartículas NP-Al 1 (menor eficiência), NP-Al 2 (nanocompósito), e NP-Al 6 (maior eficiência).

Para a avaliação das propriedades térmicas, mecânicas e de retardantes de chamas dos nanocompósitos, foram propostas as formulações apresentadas na Tabela 9, cujas composições são expressas em porcentagem, em massa. A escolha dos percentuais utilizados de RAA e NP-Al a serem incorporados no PEBDL foi baseada nos trabalhos de Elbasuney (2017), Arndt *et al.* (2017) e, Chen e Yang (2018).

Tabela 9 – Formulações propostas para os nanocompósitos (% em massa)

(continua)

Formulação	PEBDL (%)	RAA (%)	NP-Al (%)
PEBDL	100	0	0
PEBDL/RAA/1%	99	1	0
PEBDL/RAA/3%	97	3	0
PEBDL/RAA/5%	95	5	0
PEBDL/NP-Al 1/1%	99	0	1
PEBDL/NP-Al 1/3%	97	0	3
PEBDL/NP-Al 1/5%	95	0	5

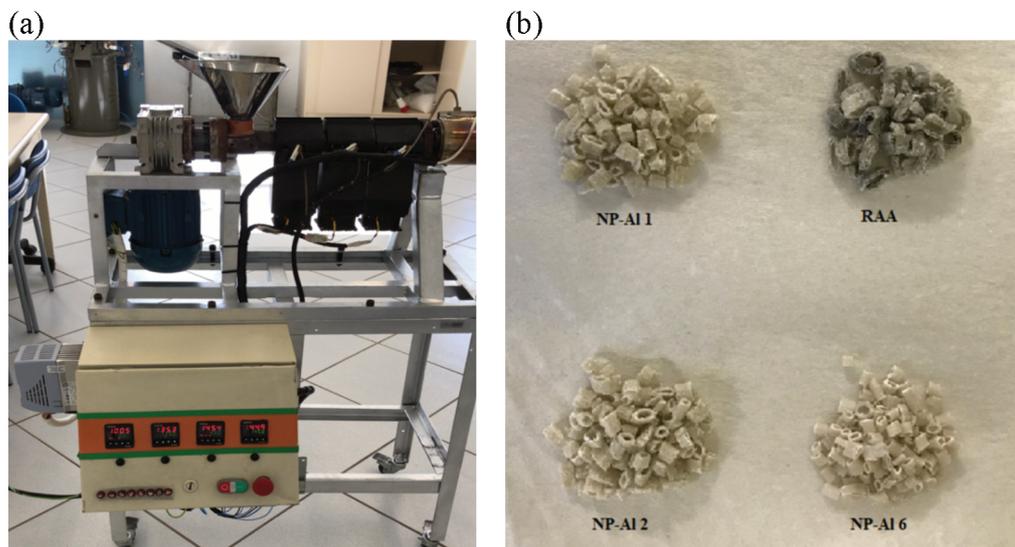
(conclusão)

Formulação	PEBDL (%)	RAA (%)	NP-AI (%)
PEBDL/NP-AI 2/1%	99	0	1
PEBDL/NP-AI 2/3%	97	0	3
PEBDL/NP-AI 2/5%	95	0	5
PEBDL/NP-AI 6/1%	99	0	1
PEBDL/NP-AI 6/3%	97	0	3
PEBDL/NP-AI 6/5%	95	0	5

Fonte: elaboração da autora, 2019.

As diferentes formulações contendo as NP-AI e o RAA foram preparadas no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LATEM) da Universidade Comunitária da Região de Chapecó – Unochapecó, em uma extrusora confeccionada no próprio laboratório, sob temperatura de 145 °C, as quais foram preparadas para melhor dispersão dos componentes, formando um concentrado dos *masterbatches*, conforme proporções apresentadas na Tabela 9. A Figura 17 mostra a extrusora utilizada no processo de obtenção dos *masterbatches*, assim como os *masterbatches* processados.

Figura 17 – a) Extrusora utilizada para a obtenção dos *masterbatches* e b) *Masterbatches* processados de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-AI



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Os *masterbatches* produzidos foram processados em uma extrusora industrial monorosca de balão (marca Oryzon), a qual possui sete zonas de aquecimento, sendo as duas primeiras mantidas à 165 °C, terceira a sexta à 170 °C e a última à 180 °C, sendo a velocidade

de rotação de 90 rpm. Os parâmetros de extrusão foram baseados na ficha técnica do PEBDL e no ensaio de TGA. A Figura 18 mostra a extrusora utilizada no processo.

Os nanocompósitos de PEBDL/NP-Al em diferentes concentrações foram colocados na extrusora através do funil de alimentação. A rosca e as zonas de aquecimento fazem com que o polímero se funda e seja direcionado para o cabeçote. O filme polimérico toma forma através de um balão de sopro, sendo que nesta etapa se regulou a espessura em torno de 0,25 mm. Os rolos de recolhimento servem para recolher o filme que foi enrolado em uma bobina.

Figura 18 – Extrusora utilizada para processar os filmes poliméricos



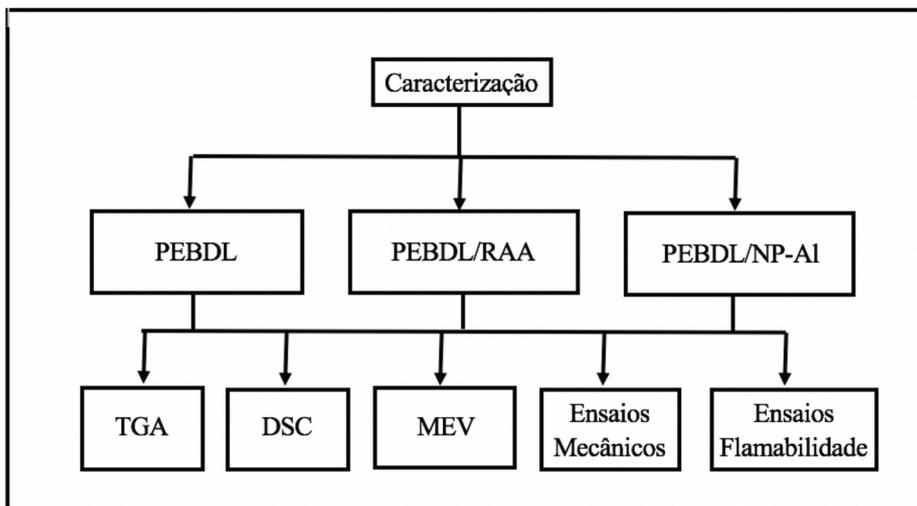
Fonte: elaboração da autora, 2019.

O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção dos filmes poliméricos de PEBDL/RAA, e também com uma amostra de PEBDL puro. Os filmes poliméricos foram processados no Laboratório de Polímeros da Universidade do Sul de Santa Catarina – UNISUL.

### 3.2.4.1 Caracterização dos Nanocompósitos em Relação as Propriedades Térmicas, Mecânicas e de Retardância de Chamas

Os filmes poliméricos obtidos nas diferentes concentrações de PEBDL/RAA, PEBDL/NP-Al e PEBDL, foram avaliados quanto as propriedades térmicas através das técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC); quanto as propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaio mecânico de tração de acordo com a ASTM D-882-10 e; quanto as propriedades de retardante de chama foram realizados os ensaios de flamabilidade a partir de adaptações das normas UL 94 VB e UL 94 HB. O fluxograma da Figura 19 apresenta de forma resumida as técnicas utilizadas, sendo que a descrição de todas as técnicas está detalhada no decorrer desta seção.

Figura 19 – Fluxograma das técnicas utilizadas para avaliar as propriedades térmicas, mecânicas e de retardantes de chama



Fonte: elaboração da autora, 2019.

#### 3.2.4.1.1 Ensaio Mecânico de Tração dos Nanocompósitos

O ensaio mecânico de tração dos filmes poliméricos de PEBD/NP-Al e PEBD obtidos foi realizado de acordo com a ASTM D-882-10, visando através deste ensaio obter dados como tensão máxima, deformação e módulo de elasticidade.

Os ensaios mecânicos foram realizados no equipamento dinamômetro (marca Emic, modelo DL 500), os quais foram realizados no Laboratório de Análise e Desenvolvimento de Produtos da empresa Canguru Plásticos.

Os ensaios foram efetuados com seis réplicas para cada filme (24 cm X 2 cm X 0,1 cm), sendo que os parâmetros de tensão máxima, deformação e módulo de elasticidade, tiveram seus resultados analisados estatisticamente utilizando o *software OriginPro*, versão 8.5. Os resultados obtidos foram expressos com a média  $\pm$  erro padrão e cotejados por meio da análise de variância *one-way* (ANOVA), posteriormente pelo teste Tukey, observando diferenças estatísticas quando  $p \leq 0,05$ .

#### 3.2.4.1.2 *Ensaio de Flamabilidade de Materiais Plásticos (Norma UL-94) dos Nanocompósitos*

Os ensaios de flamabilidade dos filmes de PEBDL/RAA, PEBD/NP-Al e PEBD foi realizado a partir de adaptações da norma UL 94 VB e UL 94 HB.

Os corpos de prova utilizados no ensaio referente a norma UL 94 VB (Vertical Burning) foram confeccionados com dimensões de 150 mm  $\times$  15 mm  $\times$  1 mm. Os corpos de prova foram presos em uma garra na posição vertical, sendo que na extremidade foram marcados 10 mm que ficaram expostos à chama quando o ensaio foi iniciado. As amostras foram expostas a uma chama de aproximadamente 30 mm de altura, por 10 segundos, após esse tempo a chama foi retirada observando se a chama no filme se extingue. Se ela se apagar, a chama é recolocada por mais 10 segundos, sendo a amostra classificada de acordo com a Tabela 5.

Para os ensaios referentes a norma UL 94 HB (Horizontal Burning) os corpos de prova foram confeccionados com dimensões de 150 mm  $\times$  15 mm  $\times$  1 mm. As amostras foram presas em uma garra, com marcação de 6 mm, 25 mm e 100 mm da extremidade a ser queimada, na posição horizontal e o eixo transversal inclinado a 45° e de modo que fique em contato com a chama em 6 mm. O bico de Bunsen deve estar inclinado a um ângulo de 45° e ajustado de modo a produzir uma chama azul de 20 mm na posição vertical. A chama foi aplicada na extremidade livre da amostra por um período de 30 segundos. Se a amostra continuar a queimar após a remoção da chama, o tempo que a queima levou, a partir da marca

de 10 mm, deve ser marcado em segundos, assim como o comprimento que foi danificado em mm. A taxa de combustão linear foi determinada utilizando a Equação (5).

Os ensaios nas normas UL 94 VB e UL 94 HB foram realizados em triplicatas e os resultados obtidos expressos estatisticamente utilizando o *software OriginPro*, versão 8.5. Os resultados obtidos foram expressos com a média  $\pm$  erro padrão, posteriormente pelo teste Tukey, observando diferenças estatísticas quando  $p \leq 0,05$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises realizadas nos materiais, bem como a discussão e fundamentação dos dados obtidos. A intenção é atender ao objetivo geral e aos objetivos específicos desta tese, a qual está pautada na obtenção de nanopartículas de hidróxido de alumínio (NP-Al) a partir do processamento do resíduo de anodização de alumínio (RAA) pelo método de precipitação em baixa temperatura, visando aplicação dos materiais obtidos como agente antichama em materiais poliméricos.

Os resultados foram discutidos em quatro partes, sendo a primeira a caracterização do RAA, a segunda trata da síntese das nanopartículas NP-Al além de sua caracterização, sendo que em ambas as etapas foram utilizadas as técnicas de FRX, DRX, FTIR, MEV/EDS, MET e TGA/DSC. A terceira parte aborda os produtos obtidos através do tratamento térmico do RAA assim como as nanopartículas NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6 calcinados e caracterizados através das técnicas de FRX, DRX, MEV e MET, por fim, a quarta parte discute o processamento dos nanocompósitos em diferentes proporções (1%, 3% e 5%), sendo caracterizados através de análises de TGA, DSC, propriedades mecânicas e, as propriedades de retardantes de chamas a partir das normas UL 94 VB e UL 94 HB.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO (RAA)

Nesta seção são descritos os resultados obtidos através da caracterização, cuja finalidade é atender ao objetivo específico de caracterizar o resíduo de anodização de alumínio.

#### 4.1.1 Análise Química do RAA

Os resultados da análise química do RAA realizada através da técnica de fluorescência de raios X, estão apresentados na Tabela 10. Com base nos dados verifica-se que o principal constituinte do RAA é o alumínio ( $Al_2O_3$ ), com um teor de 60,42%. A concentração de alumínio presente no resíduo provém da etapa de decapagem durante o processo de tratamento da superfície. De acordo com os resultados há outros elementos (óxidos) presentes no material, entre eles o silício ( $SiO_2$ ), magnésio ( $MgO$ ) e o enxofre ( $SO_3$ ),

os quais podem ser considerados como impurezas. Estes resultados eram esperados, sobretudo em relação ao enxofre, pois a camada anódica é produzida na superfície do alumínio através da eletrólise, na qual utiliza-se uma solução de ácido sulfúrico. O alto teor de perda ao fogo é devido a presença do grupo hidroxila constituinte do resíduo de anodização.

A composição química do RAA utilizado neste estudo é semelhante às composições investigadas na literatura (AQUINO, 2007; COSTA, 2013; FLORIANO, 2014; LEITE, 2008; MARTINS, 2006; MORAES, 2010; RAUPPE-PEREIRA *et al.*, 2008; SARTOR, 2006). Um dos elementos não encontrados nesta análise é o sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), proveniente dos banhos alcalinos realizados no processo de anodização, onde se utiliza o hidróxido de sódio como agente do processo. Além disso, a amostra apresenta um teor de água bastante elevado, devido à presença de minerais fortemente hidratados e à presença de elementos minoritários na forma de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e de níquel ( $\text{NiO}$ ), resultado de contaminação e dos agentes químicos utilizados no tratamento das águas de lavagem (MORAES, 2010).

Tabela 10 – Determinação em óxidos da composição química do RAA através da técnica de FRX

Elemento em óxidos	RAA (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	60,4264
$\text{SiO}_2$	0,7611
$\text{MgO}$	0,6862
$\text{SO}_3$	0,6701
$\text{NiO}$	0,4018
$\text{CaO}$	0,2012
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,1733
$\text{SnO}_2$	0,0685
$\text{K}_2\text{O}$	0,0235
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,0101
$\text{MnO}$	0,0089
$\text{CuO}$	0,0089
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,0083
$\text{TiO}_2$	0,0083
$\text{Ag}_2\text{O}$	0,0058
$\text{ZnO}$	0,0051
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,0044
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,0025
$\text{OsO}_4$	0,0013
$\text{PbO}$	0,0006
<b>Perda ao fogo</b>	<b>36,52</b>

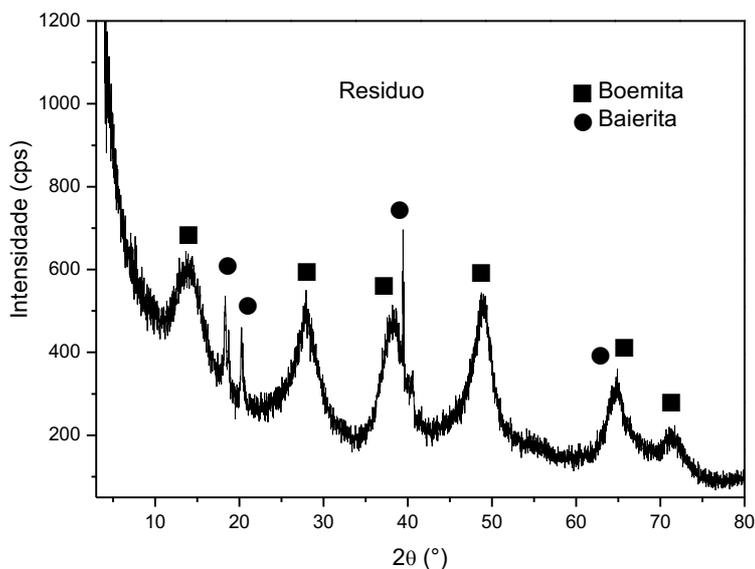
Fonte: elaboração da autora, 2019.

Através dos resultados obtidos pela análise química do RAA, percebe-se a sua potencialidade para utilização como matéria-prima para produção de nanopartícula de hidróxido de alumínio para aplicação como antichama em materiais poliméricos, devido ao seu constituinte majoritário ser o alumínio.

#### 4.1.2 Difratoograma de Raios X do RAA

O ensaio de difração de raios X foi realizado com o objetivo de identificar as principais fases do RAA utilizado para sintetizar as nanopartículas de hidróxido de alumínio. Por meio do difratograma (Figura 20) é possível visualizar que o material possui proporções significativas de material amorfo. Os minerais identificados foram a Baierita ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> - JCPDS 77-0250) e a Boemita ( $\gamma$ -AlOOH – JCPDS 05-0190), que são formas cristalinas polimorfas do hidróxido de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub>). A presença desta fase é coesa, pois a mesma é formada no processo de corrosão do alumínio metálico em meio alcalino. Resultados similares foram obtidos por Moraes (2010) em seus estudos a partir da caracterização do resíduo.

Figura 20 – Difratoograma de Raios X do RAA



Fonte: elaboração da autora, 2019.

#### 4.1.2.1 Cristalinidade do RAA através do Difratoograma de DRX

Através de cálculos integrativos da área dos picos, empregando os resultados do difratograma, foi possível obter a cristalinidade do RAA (Tabela 11), nos quais é possível observar uma baixa cristalinidade (20%). Resultado similar foi encontrado através de estudos realizados por Moraes (2010), onde a mesma determinou que a cristalinidade do resíduo para a amostra analisada era de, aproximadamente, 21%.

Tabela 11 – Cristalinidade do resíduo de anodização

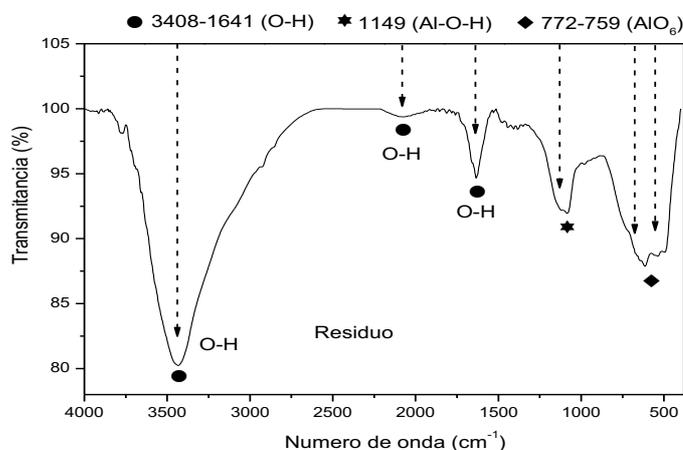
Material	Cristalinidade
Resíduo de anodização	20%

Fonte: elaboração da autora, 2019.

#### 4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier do RAA

O RAA é constituído por estruturas com oxigênio, hidrogênio e alumínio. A partir do espectro de FTIR foi possível identificar bandas características de todos os grupos de átomos que compõem a estrutura do resíduo de anodização de alumínio, conforme mostra a Figura 21. As bandas identificadas nas curvas apresentadas nesta figura e, posteriormente na Figura 27, referentes ao RAA, assim como das NP-Al sintetizadas, e as relaciona com os autores serão apresentadas na seção 4.2.3 desta tese.

Figura 21 – Espectro de FTIR do RAA

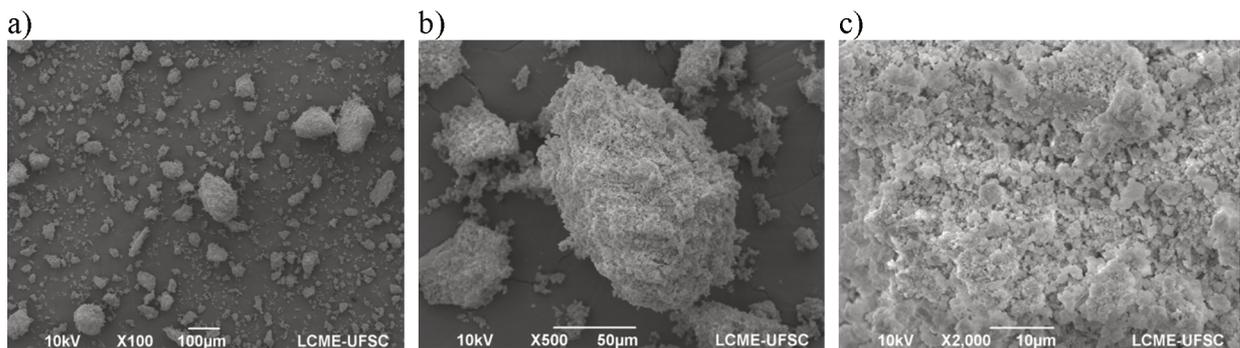


Fonte: elaboração da autora, 2019.

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Química por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X do RAA

A Figura 22 apresenta as micrografias do RAA obtidas através da técnica de MEV. O RAA é constituído basicamente por partículas aglomeradas entre si e com uma morfologia bastante irregular. Este resultado já era esperado pois os dados de DRX indicaram a sua baixa cristalinidade. Geralmente estruturas amorfas tendem a apresentar irregularidades morfológicas. Imagens de MEV do resíduo de anodização obtidas por Costa (2013) são semelhantes à morfologia adquirida neste estudo, ou seja, materiais com partículas arredondadas semelhantes entre si, com aparência de nuvens, típicos para fases amorfas.

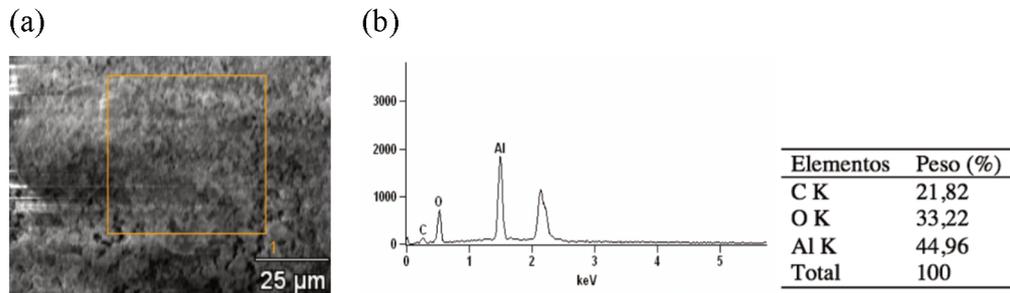
Figura 22 – Micrografias obtidas em MEV sobre o RAA ampliando; a) 100 vezes; b) 500 vezes e c) 2000 vezes



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Os resultados da análise elementar obtidos por EDS estão apresentados na Figura 23. Conforme os dados, a presença de grandes proporções de oxigênio e alumínio é notória. Os resultados aqui obtidos corroboram fortemente com os resultados de FRX, embora o EDS seja uma microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes. Sugerindo desta forma, que a amostra e as técnicas usadas são bastante reprodutíveis.

Figura 23 – Micrografia do RAA; a) superfície, b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS



Fonte: elaboração da autora, 2019.

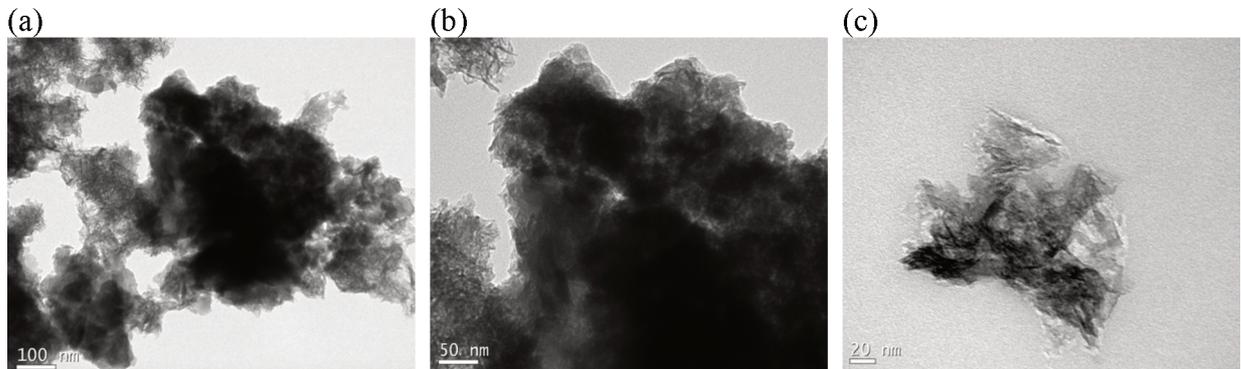
O alumínio é o elemento majoritário na composição química do RAA. O pico não identificado (Figura 23b) é referente à presença de partículas de ouro decorrente do processo de metalização da amostra para análise.

#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão do RAA

Conforme observado na micrografia da Figura 24, o RAA possui partículas com morfologias distintas. A morfologia irregular é predominante, contudo, nas bordas é possível observar de forma sutil partículas com morfologia filamentar. A predominância de partículas irregulares sugere que a maior parte do resíduo é constituído por fases amorfas, assim como corroboram os resultados obtidos através dos cálculos de cristalinidade do resíduo de anodização, nos quais foram detectados uma baixa cristalinidade (20%).

Não foi possível comparar as imagens de MET do RAA com os estudos desenvolvidos por Costa (2013), Leite (2008), Martins (2006), Moraes (2010), Rauppe-Pereira *et al.* (2008) e Sartor (2006), pois os mesmos não utilizaram esta técnica durante a etapa de caracterização do resíduo.

Figura 24 – Micrografias obtidas em MET sobre o RAA ampliando: a) 100 nm; b) 50 nm e c) 20 nm



Fonte: elaboração da autora, 2019.

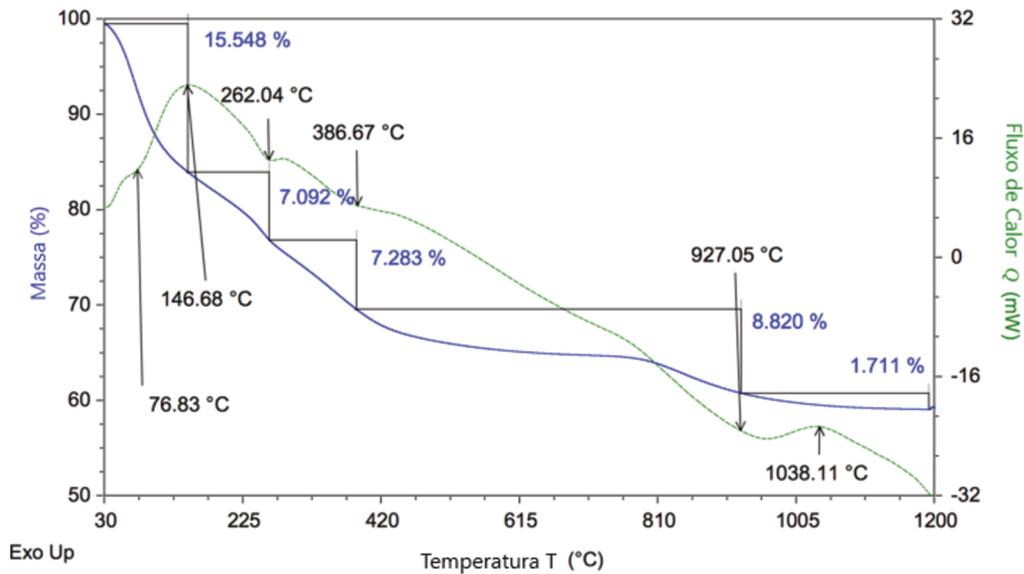
#### 4.1.6 Análise Térmica (TGA/DSC) do RAA

A Figura 25 apresenta a evolução do comportamento térmico com as curvas de TGA e DSC do RAA. Através da curva foi observado um pico endotérmico a 76 °C. Do início do ensaio até 146 °C, é analisado um intenso pico exotérmico, com a primeira perda de massa (15,5%), referente a perda de umidade intrínseca à amostra. Verificou-se um segundo pico endotérmico com uma perda de massa (7%) a, aproximadamente, 262 °C, ambas relativas à desidroxilação do hidróxido de alumínio presente no resíduo.

Segundo Du *et al.* (2009), em, aproximadamente, 250 °C ocorre um pico endotérmico referente à desidratação da fase baierita para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde a reação é apresentada na Equação (10):



Figura 25 – Resultado da análise térmica do RAA



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Aproximadamente, na temperatura de 386 °C, observou-se uma terceira perda de massa (7%), seguido de uma quarta perda de massa (8%) até 927 °C e, por fim, um pico exotérmico em torno de 1038 °C, seguido da última perda de massa (1,7 %). Denigres Filho (2016) propôs as modificações dos hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio e suas temperaturas de transformação das fases cristalinas, sendo que de 920 °C para 1050 °C a boemita se transforma de  $\theta$ -alumina para  $\alpha$ -alumina. A perda total de massa observada foi de  $\Delta_{mtRAA} = 40\%$ .

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO (NP-Al)

Nesta seção são descritos os resultados referentes às NP-Al. Para tal, são analisados os dados obtidos através das técnicas de DRX, FRX, FTIR, MEV/EDS, MET e TGA/DSC. Nesta ordem, a análise será em função do efeito simultâneo da temperatura e da concentração do ácido clorídrico como agente precipitante nas mudanças na obtenção das NP-Al. Além disso, os dados desta seção visam atender aos objetivos específicos de sintetizar a nanopartícula de alumínio pelo método de precipitação e avaliar o efeito da concentração de ácido e temperatura de precipitação das NP-Al.

#### 4.2.1 Análise Química das NP-Al

A Tabela 12 apresenta os resultados das NP-Al obtidas através do processo de precipitação. É possível observar diferenças entre a composição química do RAA e das NP-Al sintetizadas. Após o processo de precipitação, verifica-se um elevado percentual de alumínio em quase todas as nanopartículas obtidas, com exceção das amostras NP-Al 1 e NP-Al 3. Apesar da diferença nos percentuais dos demais compostos presentes, em todas amostras sintetizadas, o alumínio é o constituinte majoritário, apresentando valores superiores a 50%.

Tabela 12 – Determinação em óxidos da composição química do RAA, assim como das NP-Al através da técnica de FRX

Componentes em óxidos	RAA (%)	NP-Al 1 (%)	NP-Al 2 (%)	NP-Al 3 (%)	NP-Al 4 (%)	NP-Al 5 (%)	NP-Al 6 (%)	NP-Al 7 (%)	NP-Al 8 (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,4264	59,207	66,087	52,324	69,541	62,989	69,352	64,988	62,820
SiO <sub>2</sub>	0,7611	0,280	0,590	0,193	0,743	0,291	0,321	0,307	0,373
MgO	0,6862	-	-	-	-	0,222	-	-	-
SO <sub>3</sub>	0,6701	0,225	0,080	0,247	0,375	0,297	0,327	0,230	0,189
NiO	0,4018	0,002	0,007	-	0,012	0,008	0,013	0,007	0,011
CaO	0,2012	0,010	-	0,007	0,021	0,024	0,027	-	0,010
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1733	0,004	0,007	0,010	0,048	0,012	0,030	0,035	0,147
SnO <sub>2</sub>	0,0685	0,059	0,108	0,129	0,339	0,313	0,145	0,072	0,096
K <sub>2</sub> O	0,0235	-	-	-	-	-	0,245	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0101	-	0,056	0,053	-	-	-	-	-
MnO	0,0089	-	0,009	-	0,009	-	-	-	0,003
CuO	0,0089	0,017	0,011	0,007	0,016	0,011	0,013	0,011	0,010
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0083	-	-	-	-	0,027	-	0,024	0,015
TiO <sub>2</sub>	0,0083	-	-	-	-	0,001	-	-	-
Ag <sub>2</sub> O	0,0058	-	-	-	-	-	-	-	0,006
ZnO	0,0051	-	-	-	0,004	-	0,012	-	0,003
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0044	0,008	0,003	0,004	0,007	0,012	0,009	0,010	0,009
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0025	-	0,027	-	0,031	0,031	0,035	0,007	0,036
OsO <sub>4</sub>	0,0013	-	-	-	-	-	-	-	-
PbO	0,0006	-	-	-	-	-	-	-	-
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,035	-	-	-	-	-	-	-
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	-	0,031	0,021	-	-	-	-	-	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,017	-	-	-	-	-	-	-
Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0,007	-	-	-	-
MoO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0,003	0,003
<b>Perda ao fogo</b>	<b>36,52</b>	<b>40,11</b>	<b>32,99</b>	<b>47,02</b>	<b>28,85</b>	<b>35,94</b>	<b>29,47</b>	<b>34,31</b>	<b>36,27</b>

Fonte: elaboração da autora, 2018.

A presença dos óxidos de silício (SiO<sub>2</sub>), magnésio (MgO), enxofre (SO<sub>3</sub>), níquel (NiO) e ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são impurezas advindas do processo de anodização e apresentam um baixo percentual (<1%). Vale destacar que, ao comparar os percentuais destes elementos no

resíduo de anodização com os elementos encontrados nas NP-Al obtidas, é possível perceber que os percentuais baixaram após realizada a primeira etapa do processo de síntese. Esta redução nos percentuais dos óxidos corrobora fortemente com o processo de síntese que passou por várias etapas de purificação do resíduo até o produto final.

Optou-se por analisar as características das nanopartículas de hidróxido de alumínio em pares, de acordo com o planejamento experimental. As nanopartículas NP-Al 1 e NP-Al 5 foram sintetizadas utilizando a menor concentração de hidróxido de sódio, assim como a menor concentração do agente precipitante (HCl), porém à temperaturas distintas, sendo a síntese de NP-Al 1 realizada a 50 °C e NP-Al 5 a 80 °C. Através da análise da composição química por meio do FRX, percebe-se que o percentual de alumínio na NP-Al 5 foi superior a NP-Al 1, ou seja, o parâmetro temperatura teve influência positiva neste resultado.

As nanopartículas NP-Al 2 e NP-Al 6 foram sintetizadas utilizando a maior concentração de hidróxido de sódio e com a menor concentração do agente precipitante (HCl) e à temperaturas distintas (NP-Al 2 a 50 °C e NP-Al 6 a 80 °C). A partir do resultado da composição de alumínio nas amostras NP-Al 2 e NP-Al 6, nota-se que o maior percentual de alumínio está presente na NP-Al 6, sendo que os parâmetros temperatura e maior concentração de hidróxido de sódio tiveram influência positiva neste resultado.

As nanopartículas NP-Al 3 e NP-Al 7 foram sintetizadas utilizando a menor concentração de hidróxido de sódio e com a maior concentração do agente precipitante (HCl), e à temperaturas distintas (NP-Al 3 a 50 °C e NP-Al 7 a 80 °C). Percebe-se que o percentual de alumínio na NP-Al 7 é superior a NP-Al 3, além disso NP-Al 3 foi a amostra que obteve o menor percentual de alumínio após a síntese.

A síntese das nanopartículas NP-Al 4 e NP-Al 8 foram realizadas utilizando a maior concentração de hidróxido de sódio e maior concentração do agente precipitante (HCl), e a temperaturas distintas (NP-Al 4 a 50 °C e NP-Al 8 a 80 °C). Percebe-se que o percentual de alumínio na NP-Al 4 é superior a NP-Al 8, além disso NP-Al 4 foi a amostra que obteve o maior percentual de alumínio após a síntese. Este resultado sugere que a concentração do hidróxido de sódio é determinante para formação do aluminato de sódio a partir do resíduo. Por isso, maiores concentrações de hidróxido de sódio favorecem a formação de elevada concentração do aluminato, que é precursor da nanopartícula de hidróxido de alumínio.

Com base nas análises realizadas a partir dos resultados apresentados na Tabela 12 é possível observar que a concentração do agente precipitante utilizado (HCl) não alterou de forma relevante o percentual de alumínio obtido nas NP-Al, por outro lado, a temperatura mais elevada (80 °C), assim como a maior concentração de hidróxido de sódio tiveram influência sob o percentual de alumínio obtido.

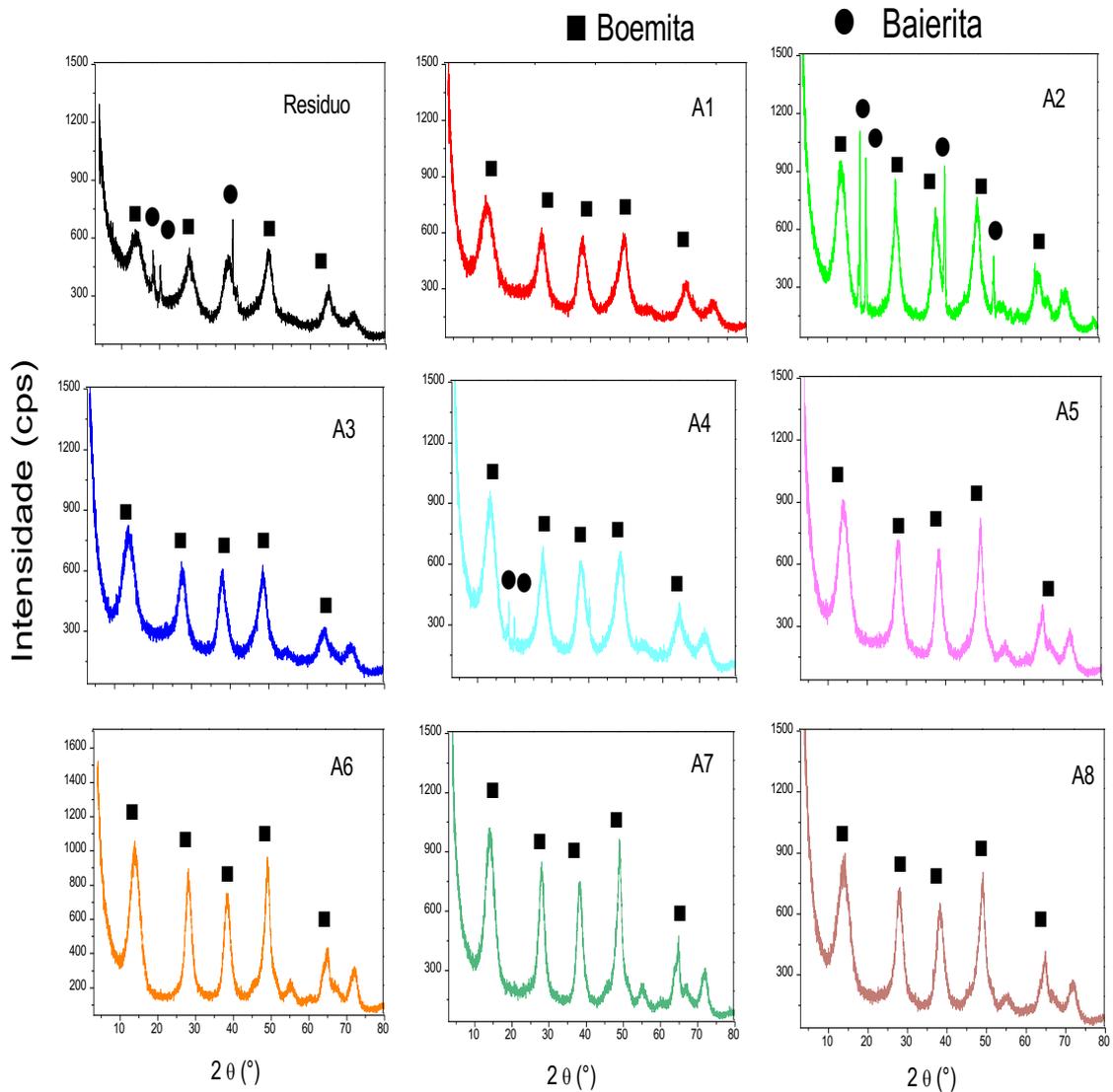
Ahmed, Nayl e Daoud (2016), através de seus estudos identificaram três hipóteses para explicar por que o aumento da concentração de ácido aumenta inicialmente e depois diminui na precipitação do alumínio, primeiro a taxa de lixiviação depende fortemente da concentração do ácido (Cl). Em concentrações mais altas de HCl, ocorre menos ionização ácida, o que afeta negativamente a taxa de lixiviação e a eficiência, segundo com o aumento da concentração de ácido, a concentração de cátions metálicos na solução aumenta, ou seja, esses cátions competem com o  $Al^{3+}$  para atrair o íon cloreto e, em terceiro, em altas concentrações de ácido, as taxas de difusão do alumínio e os íons hidrônio da fase sólida para líquida promovem até que as espécies  $Al^{3+}$  bloqueiem a penetração de íons hidrogênio.

#### 4.2.2 Difratométricas de Raios X das NP-Al

A Figura 26 mostra os difratogramas obtidos pela técnica de DRX das NP-Al sintetizadas. Como pode ser visto, o precipitado formado possui as duas fases cristalinas Baierita ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> - JCPDS 77-0250) e Boemita ( $\gamma$ -AlOOH – JCPDS 05-0190), que são dois polimorfos do hidróxido de alumínio.

O método empregado neste trabalho, foi similar ao utilizado por Mahinroosta e Allahverdi (2018), entretanto o precipitado de hidróxido de alumínio obtido em sua pesquisa possui as três fases cristalinas de Gibbsita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), Baierita ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>) e Nordstrandita ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>). que são três polimorfos comuns do hidróxido de alumínio. Esta diferença pode estar aliada ao tipo do resíduo usado.

Figura 26 – Difratoograma de Raios X do RAA e das NP-Al sintetizadas



Fonte: elaboração da autora, 2019.

As nanopartículas NP-Al 1, NP-Al 3, NP-Al 5, NP-Al 6, NP-Al 7 e NP-Al 8 são formadas apenas pela fase Boemita ( $\gamma$ -AlOOH – JCPDS 05-0190), enquanto as nanopartículas NP-Al 2 e NP-Al 4 formaram nanocompósito, entre as fases cristalinas Baierita ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> - JCPDS 77-0250) e a Boemita ( $\gamma$ -AlOOH – JCPDS 05-0190),

É possível perceber que as nanopartículas NP-Al 2 e NP-Al 4 possuem picos mais intensos de Baierita ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>) e Boemita ( $\gamma$ -AlOOH), enquanto NP-Al 6 e NP-Al 7

possuem picos mais intensos de Boemita ( $\gamma$ -AlOOH), principalmente se comparado com as demais amostras sintetizadas, assim como quando comparadas ao RAA.

A maior concentração de hidróxido de sódio afetou as estruturas dos hidróxidos de alumínio precipitados na solução. A fase de boemita ( $\gamma$ -AlOOH) é identificada pelos picos de difração característicos de  $\gamma$ -AlOOH e a fase Baierita ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>), nas nanopartículas NP-Al 2 e NP-Al 4.

As nanopartículas NP-Al 6 e NP-Al 8 possuem picos mais intensos na fase de boemita ( $\gamma$ -AlOOH) identificada pelos picos de difração de  $\gamma$ -AlOOH, porém os parâmetros na concentração de ácido e base nestas condições foram distintos, sendo apenas a temperatura igual utilizada nas duas sínteses.

Du *et al.* (2009) observaram que durante a etapa de precipitação uma condição ácida e uma condição neutra são favoráveis para a formação de fases amorfas de hidróxido de alumínio e boemita, respectivamente. Sob condições alcalinas (pH = 8-11), a formação de baierita é favorecida, ou seja, o hidróxido de alumínio muda de hidróxido de alumínio amorfo através de  $\gamma$ -AlOOH para  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub> com o valor de pH aumentando de 5 para 11.

#### 4.2.2.1 Cristalinidade das NP-Al através do Difratoograma de Raios X

Os valores da cristalinidade dos materiais sintetizados a partir do planejamento experimental estão na Tabela 13. Com base nestes dados ocorreu um aumento da cristalinidade após o tratamento do RAA. É possível observar que as melhores condições de síntese que favoreceram a formação de cristais estão compreendidas entre as amostras NP-Al 6 e NP-Al 7 (44% e 42%, respectivamente).

Tabela 13 – Cristalinidade das NP-Al e do RAA antes do processamento

Amostras	Cristalinidade
NP-Al 1	31%
NP-Al 2	40%
NP-Al 3	31%
NP-Al 4	36%
NP-Al 5	36%
NP-Al 6	44%
NP-Al 7	42%
NP-Al 8	38%
Resíduo	20%

Fonte: elaboração da autora, 2019.

Importante destacar que os limites escolhidos (efeitos obtidos a partir da análise dos parâmetros temperatura, concentração do NaOH e da concentração de HCl) não tiveram um efeito significativo sobre a cristalinidade. Estes parâmetros foram baseados nos trabalhos desenvolvidos por Louaer, Wang e Guo (2013), Khazaei *et al.* (2016) e Mahinroosta e Allahverdi (2018). Nestes trabalhos, para a obtenção das nanopartículas de hidróxido de alumínio, foram usados reagentes analíticos o que provavelmente podem ter condicionado a diferença em relação ao comportamento da cristalinidade obtida no presente trabalho. Apesar dos fatores não terem sido significativos, é possível notar que há uma tendência do efeito benéfico do aumento da temperatura ao longo da síntese.

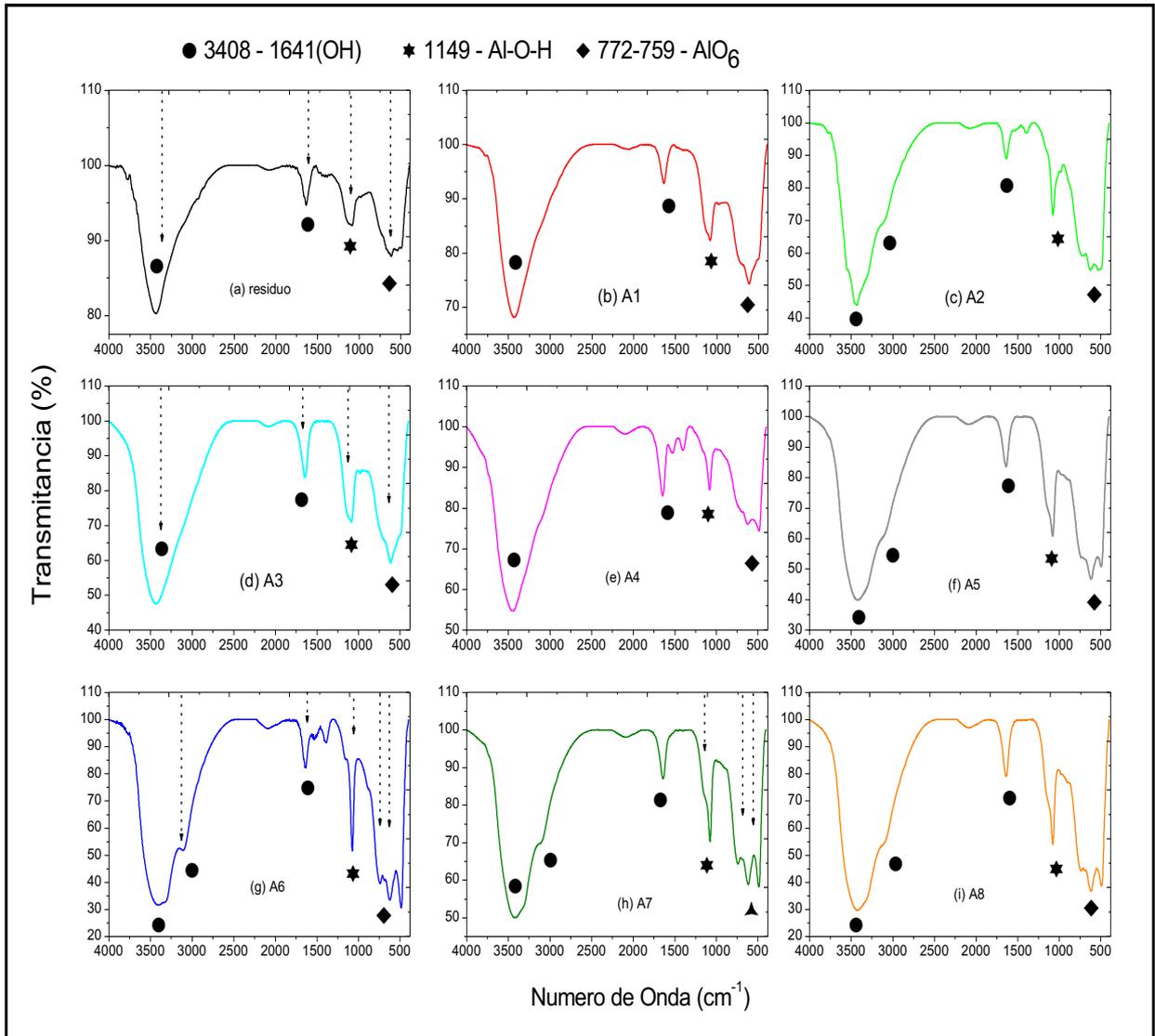
#### **4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier das NP-Al**

Os resultados de FTIR podem ser observados na Figura 27, a qual apresenta os espectros na região do infravermelho ( $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ ) do resíduo de anodização de alumínio e das nanopartículas de hidróxido de alumínio.

Os espectros obtidos a partir do RAA e das NP-Al são muito similares, apresentando uma banda larga em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , uma região com bandas menos intensas a  $1641\text{ cm}^{-1}$  assim como em regiões próximas a  $1083\text{ cm}^{-1}$  e, em  $772\text{ cm}^{-1}$ .

As bandas que foram identificadas nas curvas apresentadas nas Figuras 21 e, posteriormente, na Figura 27, referentes ao RAA, assim como das NP-Al sintetizadas de acordo com as condições estabelecidas no planejamento experimental e as relaciona com os autores que são apresentados na Tabela 14.

Figura 27 – Espectro de FTIR das NP-Al e do RAA



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Tabela 14 – Posições e identificação de grupos de átomos correspondentes a bandas de vibração do RAA e das NP-Al a partir dos espectros de IR apresentados nas Figuras 21 e 27

(continua)

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Interpretação	Autores	Amostras
480	- Vibrações estruturais do O <sup>2-</sup> em boemita - Banda próxima à presente em espectro da boemita	RUSSELL; FARMER; LEWIS (1978); TETTENHORST e HOFMANN (1980)	RAA e NP-Al 1 a 8
570	- Banda devida a deformações no octaedro AlO <sub>6</sub>	FRIPIAT; BOSMANS; ROUXHET, (1967)	RAA e NP-Al 1 a 8

(conclusão)

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Interpretação	Autores	Amostras
		RUSSELL; FARMER; LEWIS (1978);	
660	- Vibrações estruturais do O <sup>2-</sup> em boemita - Banda próxima à presente em espectro da boemita - Banda devida a deformações no octaedro AlO <sub>6</sub>	TETTENHORST e HOFMANN (1980); FRIPIAT; BOSMANS; ROUXHET (1967); VAN DER MAREL e BEUTELSPACHER 1974)	RAA e NP-Al 1 a 8
750	- Vibrações estruturais do O <sup>2-</sup> em boemita - Banda referente ao alongamento n Al–O no octaedro AlO <sub>6</sub> da boemita	RUSSELL; FARMER; LEWIS (1978); MISHRA <i>et al.</i> (2000)	NP-Al 2, NP-Al 5, NP-Al 6, NP-Al 7 e NP-Al 8
1070	- Vibrações δ(OH)-Al da boemita - Banda próxima à presente em espectro da boemita - Vibrações δ(OH) em OH estruturais da boemita - Banda referente ao grupo OH - Banda referente a deformação O–H	RUSSELL; FARMER; LEWIS (1978); TETTENHORST e HOFMANN (1980); FRIPIAT; BOSMANS; ROUXHET (1967); MORTERRA <i>et al.</i> (1992) e MISHRA <i>et al.</i> (2000)	RAA e NP-Al 1 a 8
1149	- Flexões do grupo OH da boemita - Aglomerado de íons Al <sup>3+</sup> e O <sup>2-</sup> na superfície da vibração Al e O.	FRIPIAT; BOSMANS; ROUXHET (1967) e MAHINROOSTA; ALLAHVERDI (2018)	RAA e NP-Al 1 a 8
1641	- Bandas vibracionais referentes ao alongamento e flexão do grupo de hidroxila (O-H) da fase baierita - Vibração de flexão das ligações H-O-H na água de hidratação	KHAZAEI <i>et al.</i> (2016) e MAHINROOSTA; ALLAHVERDI (2018)	RAA e NP-Al 1 a 8
2120	- Banda próxima à presente em espectro da boemita	RUSSELL; FARMER; LEWIS (1978); e TETTENHORST e HOFMANN (1980)	NP-Al 2, NP-Al 4, NP-Al 5, NP-Al 6, NP-Al 7 e NP-Al 8
3120	- Banda referente ao grupo OH - Banda referente a alongamento O–H	FRIPIAT; BOSMANS; ROUXHET (1967); MISHRA <i>et al.</i> (2000); YANG e FROST (2008)	NP-Al 2, NP-Al 5, NP-Al 6 e NP-Al 7
3450	- Banda próxima à presente em espectro da boemita - Bandas vibracionais referentes ao estiramento do grupo de hidroxila (O-H) da fase baierita	RUSSELL; FARMER; LEWIS (1978); AYUSO <i>et al.</i> (2005) e MORAES (2010)	RAA e NP-Al 1 a 8
3700	- Banda referente a alongamento O–H	YANG e FROST (2008)	RAA, NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6

Fonte: adaptado de Rocha (2013) e Denigres Filho (2016).

Ao confrontar os resultados experimentais com a literatura é possível observar que os resultados de espectroscopia na região do infravermelho corroboram com o que já foi

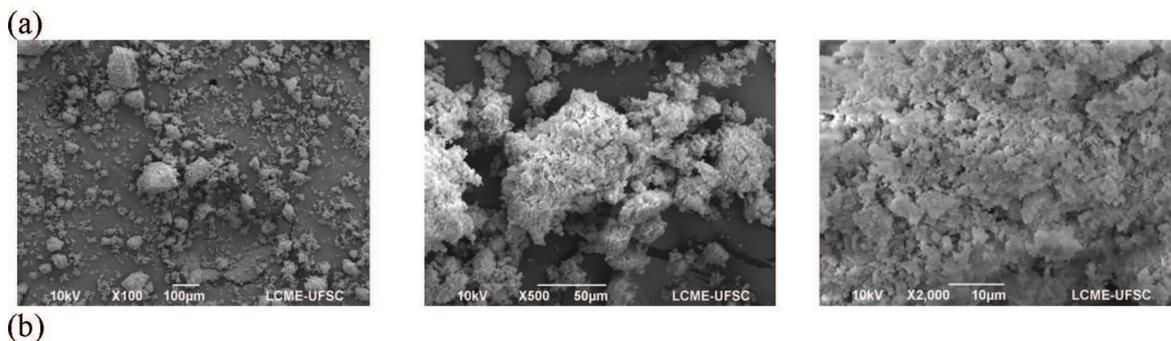
identificado nas análises de DRX e TGA, onde todas as nanopartículas de hidróxido de alumínio sintetizadas possuem a fase boemita e as amostras NP-Al 2 e NP-Al 4 possuem as fases boemita e baierita.

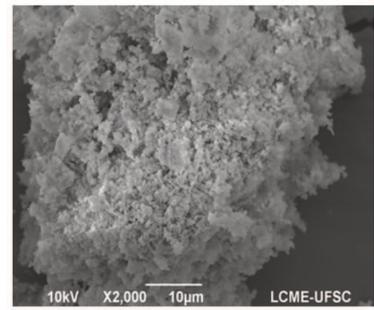
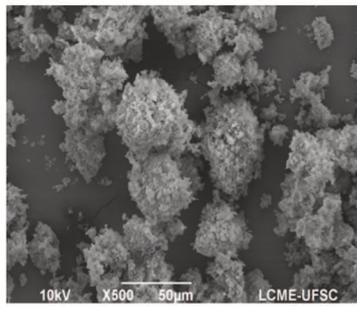
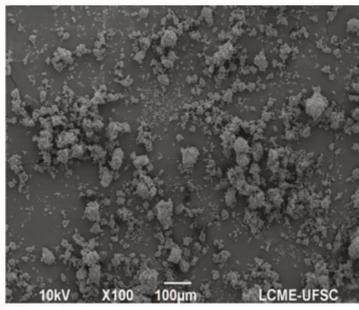
#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Química por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X das NP-Al

A caracterização morfológica das NP-Al foi obtida através da técnica de MEV. A técnica forneceu informações acerca das condições de síntese de acordo com o planejamento experimental. Além disso, quando acoplada a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), pode-se obter informações acerca da dispersão e/ou distribuição dos componentes.

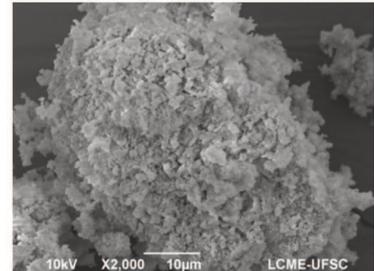
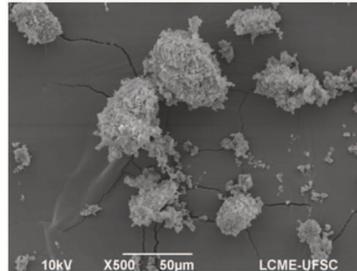
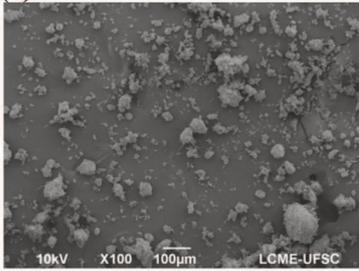
Analisando as imagens da Figura 28, observa-se que as nanopartículas apresentam grandes aglomerados de diferentes tamanhos. As amostras NP-Al 2 e NP-Al 4, Figuras 28b e 28d, respectivamente, cuja estrutura determinada pelos difratogramas com composição de boemita e baierita. Entretanto, as amostras NP-Al 1, NP-Al 3, NP-Al 5, NP-Al 6, NP-Al 7 e NP-Al 8, Figuras 28a, 28c, 28e, 28f, 28g e 28h respectivamente, através da técnica de DRX foram caracterizados como boemita, as quais são visivelmente mais porosas. Através das micrografias é possível observar que não existem diferenças morfológicas significativas entre as nanopartículas de hidróxido de alumínio.

Figura 28 – Micrografias obtidas em MEV sobre as amostras ampliando 100, 500 e 2000 vezes das nanopartículas de hidróxido de alumínio; a) NP-Al 1; b) NP-Al 2; c) NP-Al 3; d) NP-Al 4; e) NP-Al 5; f) NP-Al 6; g) NP-Al 7; h) NP-Al 8

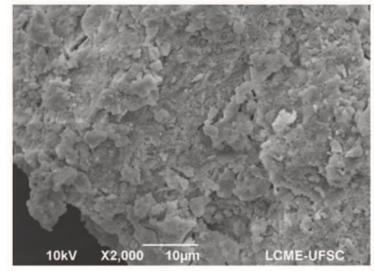
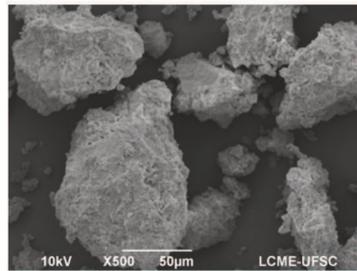
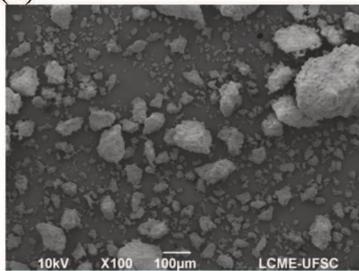




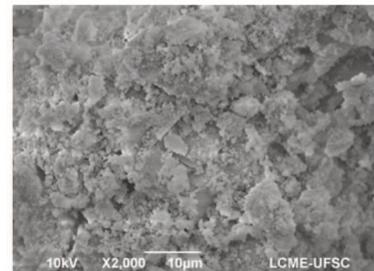
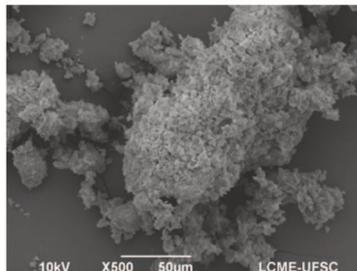
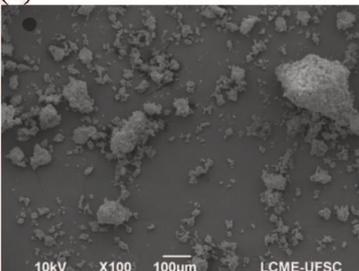
(c)



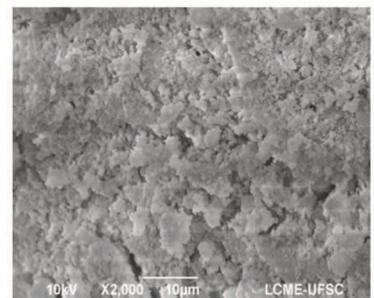
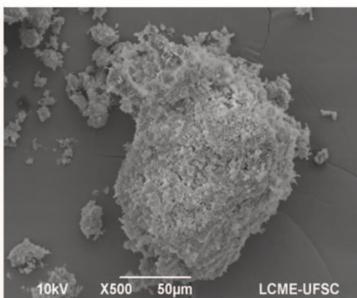
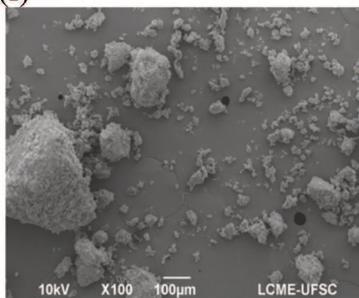
(d)



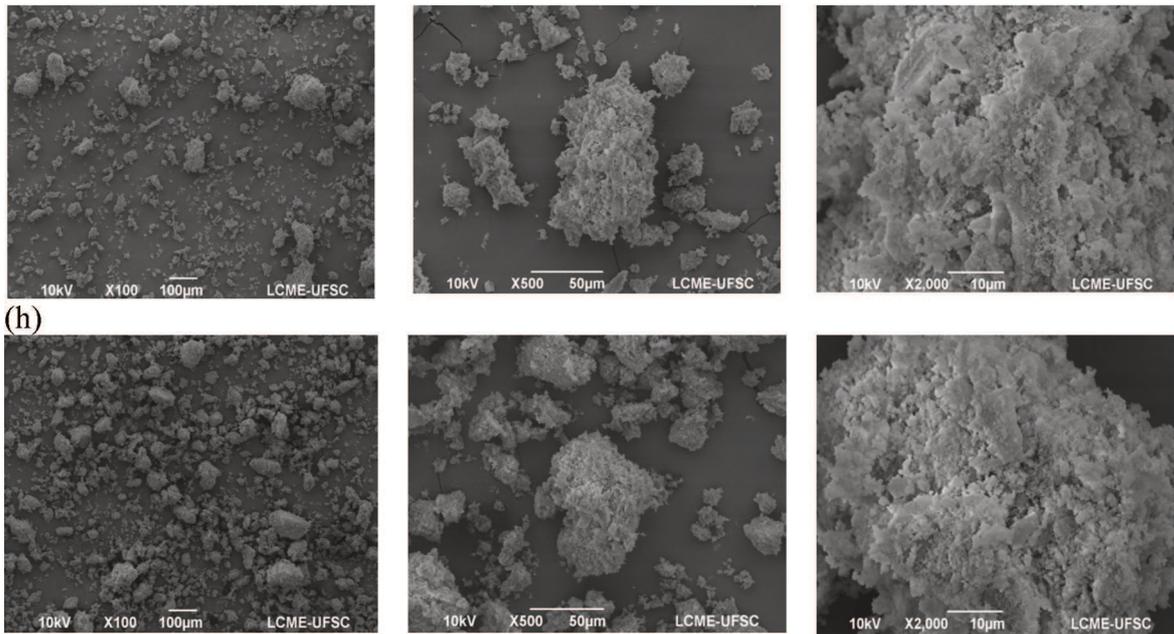
(e)



(f)



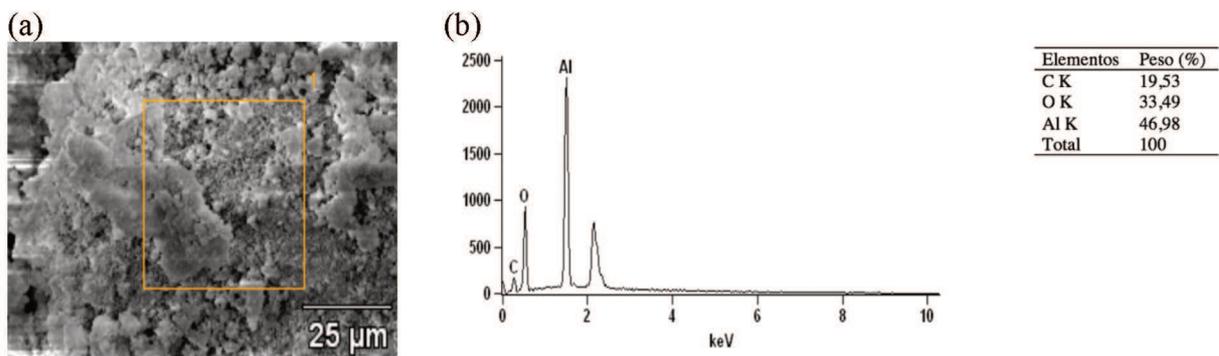
(g)



Fonte: elaboração da autora, 2019.

A partir dos gráficos obtidos pela técnica de EDS obteve-se a análise elementar semiquantitativa de microrregiões do material. Em todas as amostras foram encontrados os seguintes elementos: alumínio e oxigênio, porém foi perceptível o sinal referente ao elemento carbono, que é detectado em função da fita de carbono utilizada na análise.

Figura 29 – Micrografia da NP-Al 1; a) superfície, b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Figura 30 – Micrografia da NP-Al 2; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS

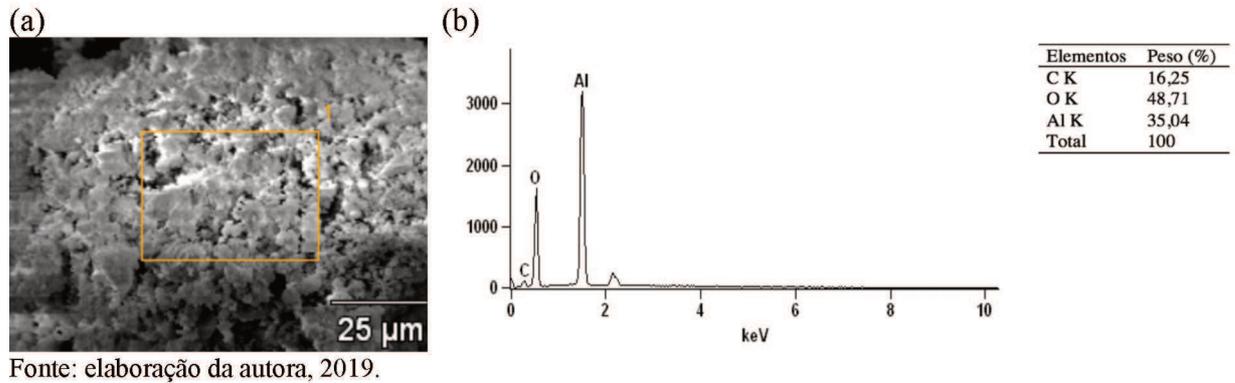


Figura 31 – Micrografia da NP-Al 3; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS

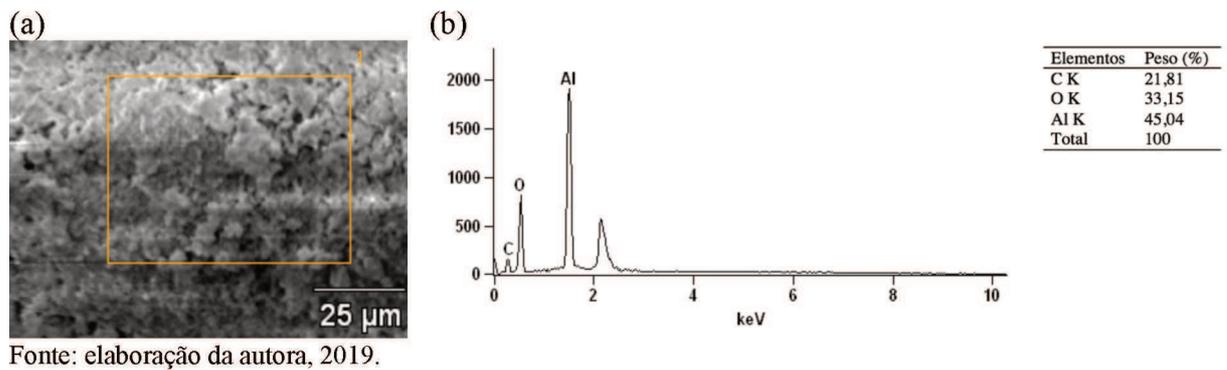


Figura 32 – Micrografia da NP-Al 4; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS

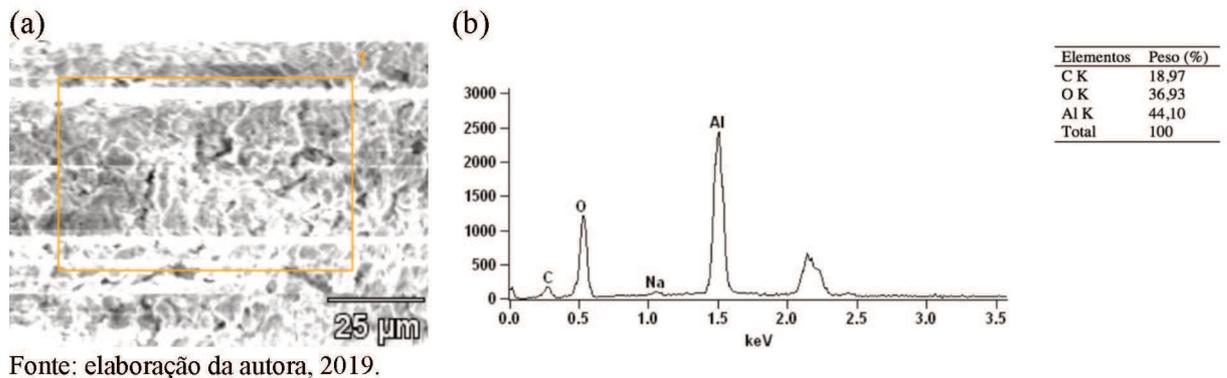
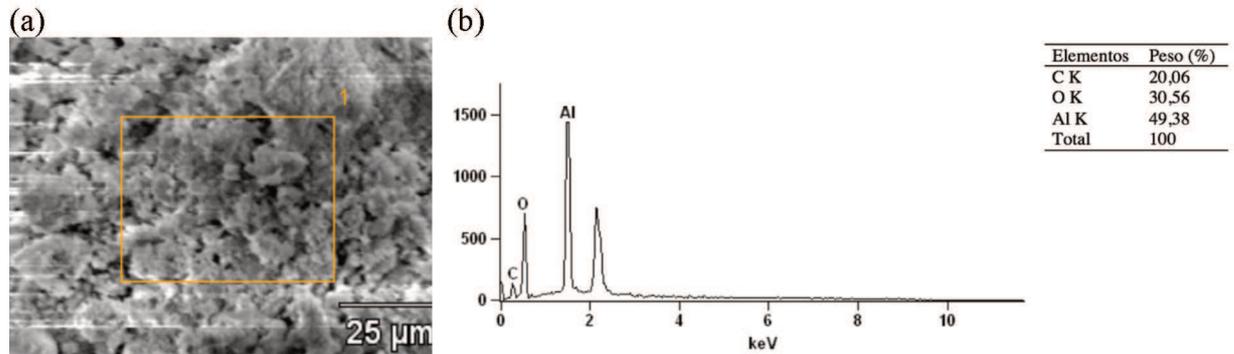


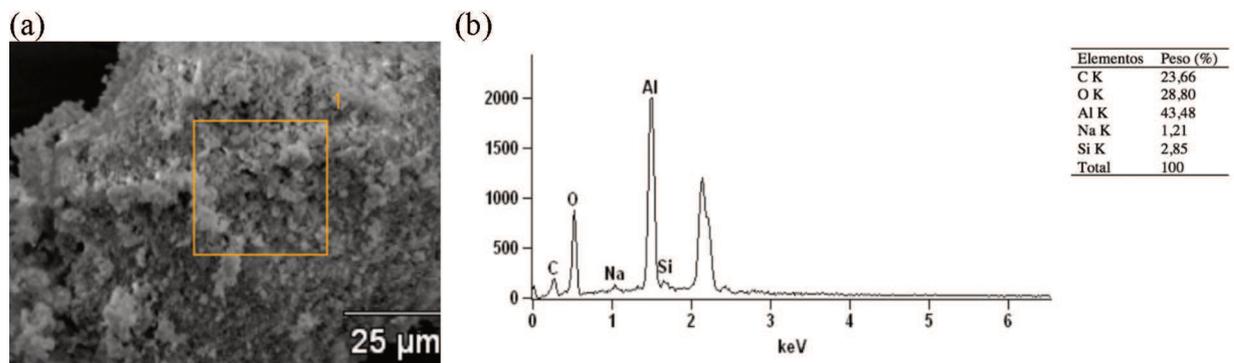
Figura 33 – Micrografia da NP-Al 5; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS



Fonte: elaboração da autora, 2019.

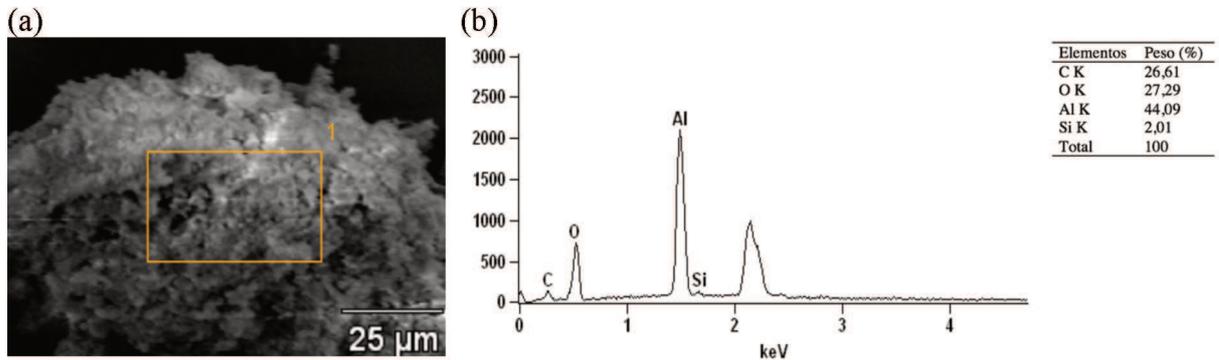
Ao observar as Figuras 29, 30, 31, 32 e 33, correspondentes aos resultados das análises de EDS das amostras das nanopartículas NP-Al 1, NP-Al 2, NP-Al 3, NP-Al 4 e NP-Al 5, são visualizados apenas os picos de oxigênio (O), carbono (C) e alumínio (Al), sendo este último, um dos maiores constituintes das amostras.

Figura 34 – Micrografia da NP-Al 6; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Figura 35 – Micrografia da NP-Al 7; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS

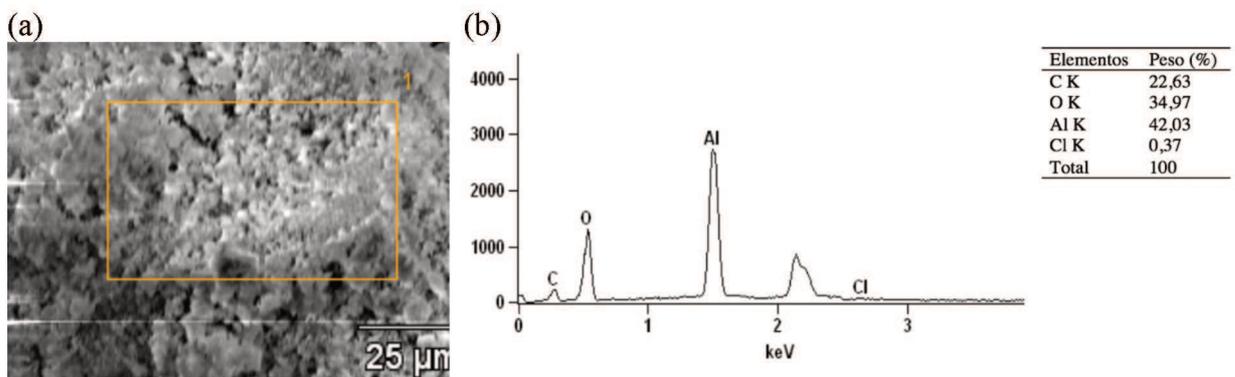


Fonte: elaboração da autora, 2019.

Analisando as Figuras 34 e 35, referentes aos resultados obtidos por EDS das amostras das nanopartículas A6 e A7, observa-se, além dos picos de oxigênio (O), carbono (C) e alumínio (Al), a presença do elemento silício (Si). O silício registrado através desta técnica, também foi identificado nos FRX das nanopartículas NP-Al 6 e NP-Al 7, sendo que o mesmo é um dos elementos constituintes do resíduo de anodização.

Conforme observa-se na Figura 36, referente a NP-Al 8, além dos elementos encontrados nas amostras anteriores, esta condição também mostrou a presença do elemento cloro, entretanto em pequena quantidade (Figura 36b), possivelmente provindo do HCl utilizado durante a síntese como agente precipitante.

Figura 36 – Micrografia da NP-Al 8; a) superfície; b) gráfico e tabela dos elementos químicos obtidos através da técnica de EDS



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Todas as sínteses realizadas, a partir dos parâmetros estabelecidos no planejamento experimental (Tabela 8), possuem grande variedade morfológica nas estruturas, devido à formação de algumas fases de hidróxido de alumínio.

Além disso, a técnica de EDS corrobora os resultados obtidos através da análise de FRX, onde o elemento majoritário em todas as nanopartículas obtidas é o alumínio.

#### 4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das NP-Al

Conforme observado nas micrografias obtidas pela técnica de MET (Figura 37), as NP-Al possuem partículas com morfologias distintas, dependendo das condições de precipitação. Entretanto, a maior parte das amostras apresentam uma morfologia no formato de filamentos, enquanto outras possuem partículas irregulares, similares às encontradas na morfologia da amostra do RAA. Além disso, a Figura 37 indica materiais nanométricos da ordem de 100 nm e 50 nm.

Ao comparar as morfologias das nanopartículas NP-Al 1 a NP-Al 8, observa-se que a temperatura das sínteses, preconizada para o estudo, influenciaram nos resultados para obtenção dos hidróxidos de alumínio precipitados da solução. Com o aumento da temperatura, a morfologia das nanopartículas de hidróxido de alumínio muda de partículas aglomeradas irregulares para partículas com morfologia filamentosas (Figura 37).

Associando os resultados das análises de DRX e FTIR, pode-se inferir que as amostras da Figura 37b e 37d apresentam as morfologias do nanocompósito de boemita e baierita, enquanto as nanopartículas das amostras dispostas na Figura 37a, 37c, 37e, 37f, 37g e 37h mostra as morfologias de boemita. A morfologia diferenciada das amostras NP-Al 2 e NP-Al 4, se comparada com as demais amostras, deve-se ao fato das demais possuírem uma única fase. Provavelmente, NP-Al 2 e NP-Al 4 por possuírem duas fases distintas, ou seja, boemita e baierita em escala nanométrica, podem ter formado um nanocompósito boemita/baierita.

As amostras que foram sintetizadas à temperatura de 50 °C, ou seja, NP-Al 1, NP-Al 2, NP-Al 3 e NP-Al 4, apresentam aglomerados e estrutura filamentar nas extremidades, sendo a morfologia semelhante ao resíduo de anodização, sobretudo a amostra NP-Al 3. Vale destacar que, estes dados corroboram os resultados obtidos através de FRX e DRX, onde NP-Al 3 foi a nanopartícula sintetizada que obteve o menor percentual de alumínio, assim como o

menor valor de cristalinidade. As nanopartículas NP-Al 5, NP-Al 6, NP-Al 7 e NP-Al 8, as quais foram precipitadas a temperatura de 80 °C, possuem estrutura mais definida, com morfologia filamentosa, sobretudo a amostra NP-Al 6, onde pelos resultados obtidos através de FRX e DRX, obteve-se o maior percentual de alumínio, assim como o maior valor de cristalinidade.

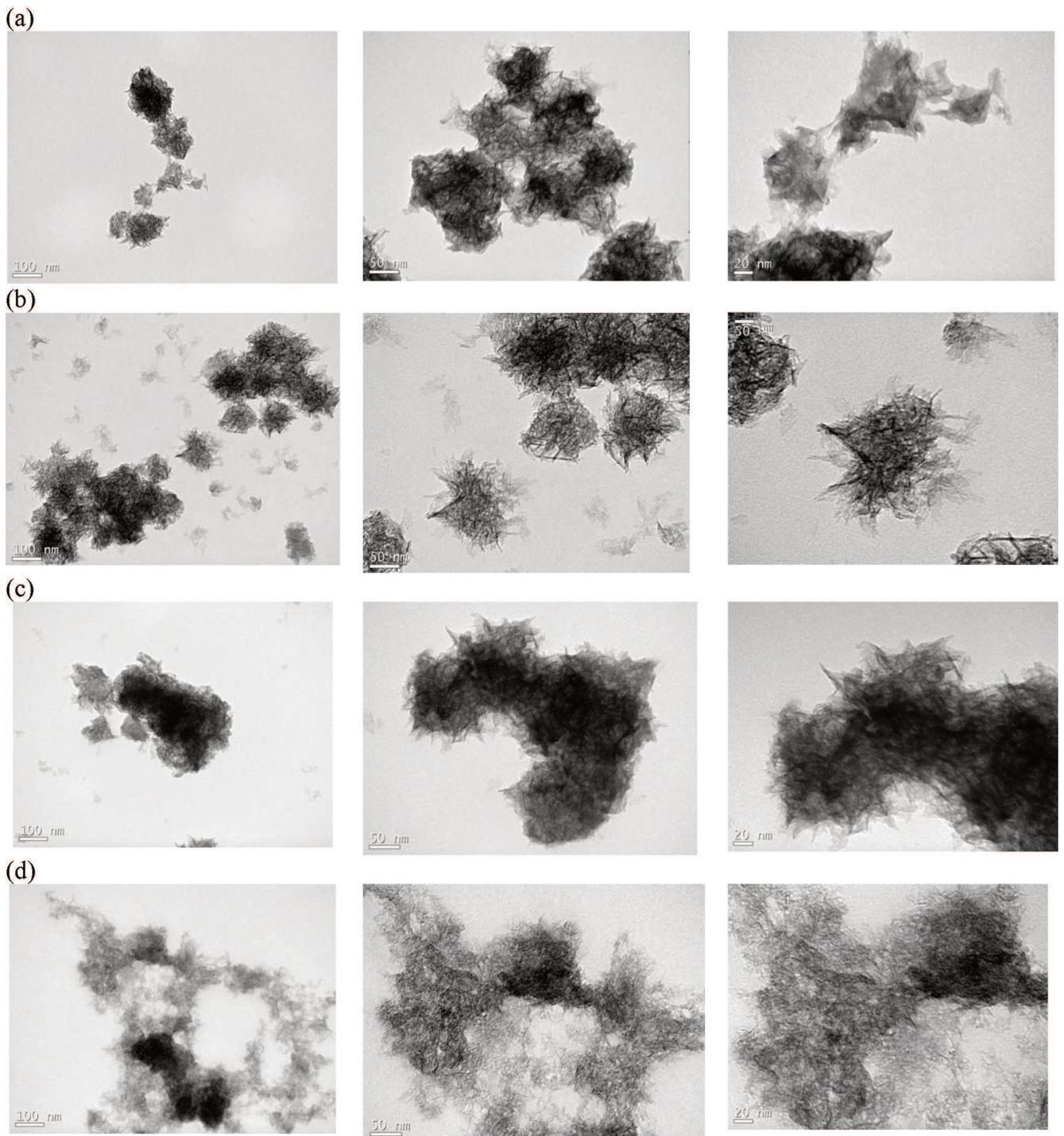
As nanopartículas NP-Al 1 e NP-Al 5 foram produzidas utilizando a menor concentração de hidróxido de sódio, assim como a menor concentração do agente precipitante (HCl), porém a temperaturas distintas (NP-Al 1 50 °C e NP-Al 5 a 80 °C). A NP-Al 1 possui morfologia irregular com poucos fios aglomerados, enquanto NP-Al 5 possui morfologia filamentar levemente aglomerada, indicando que o parâmetro temperatura teve influência neste resultado.

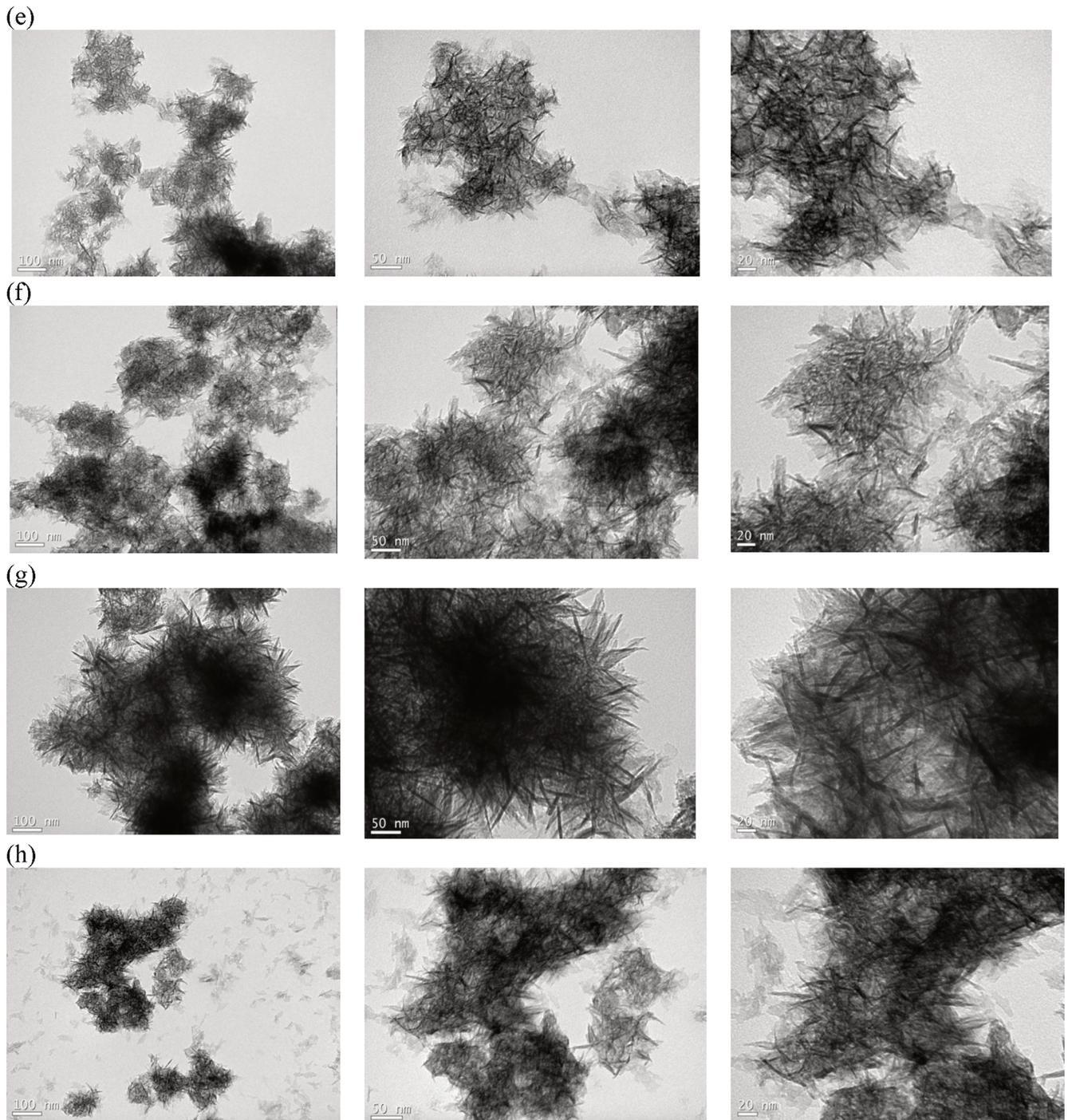
A síntese das nanopartículas NP-Al 2 e NP-Al 6 foram realizadas utilizando a maior concentração de hidróxido de sódio e menor concentração do agente precipitante (HCl) e a temperaturas distintas (NP-Al 2 a 50 °C e NP-Al 6 a 80 °C), percebe-se que a morfologia da amostra NP-Al 2 possui fios irregulares pouco aglomerados, enquanto a NP-Al 6 nota-se fios pouco aglomerados e mais regulares, sinalizando que os parâmetros temperatura e maior concentração de hidróxido de sódio tiveram influência neste resultado. Vale destacar que nestas condições as amostras obtiveram a maior cristalinidade, sendo, respectivamente, 40 e 44%, além disso, a amostra NP-Al 6 possui o maior percentual de alumínio após a síntese.

As nanopartículas NP-Al 3 e NP-Al 7 foram sintetizadas utilizando a menor concentração de hidróxido de sódio e com a maior concentração do agente precipitante (HCl) e a temperaturas distintas (NP-Al 3 a 50 °C e NP-Al 7 a 80 °C). A amostra NP-Al 3 possui a morfologia semelhante ao resíduo de anodização, sendo que a mesma possui a menor cristalinidade e o menor percentual de alumínio após a síntese.

A maior concentração de hidróxido de sódio e menor concentração do agente precipitante (HCl) e temperaturas distintas (NP-Al 4 a 50 °C e NP-Al 8 a 80 °C), foram os parâmetros utilizados para sintetizar as nanopartículas NP-Al 4 e NP-Al 8, sendo que ambas possuem morfologia irregular com poucos aglomerados.

Figura 37 – Micrografias obtidas em MET 100 nm, 50 nm e 20 nm das nanopartículas de hidróxido de alumínio: a) NP-Al 1; b) NP-Al 2; c) NP-Al 3; d) NP-Al 4; e) NP-Al 5; f) NP-Al 6; g) NP-Al 7 e h) NP-Al 8





Fonte: elaboração da autora, 2019.

Podemos constatar a partir dos resultados apresentados na Figura 37, que a concentração do agente precipitante utilizado (HCl) não alterou de forma consistente a morfologia das nanopartículas. Por outro lado, a temperatura mais elevada (80 °C), assim

como a maior concentração de hidróxido de sódio tiveram influência para a obtenção de nanopartículas com morfologia regular, do tipo filamentar.

As morfologias desses hidróxidos de alumínio são semelhantes às relatadas em outros estudos (CHEN *et al.*, 2003) quando foram utilizados materiais analíticos. Denigres Filho (2016), obteve partículas de boemita com morfologia 2D, por meio de reações conduzidas em meio ácido.

De acordo com Silva *et al.* (2009), uma das etapas mais complexas na obtenção de nanopartículas de alumina, se comparadas com o mesmo material com tamanho na ordem de microns, ocorre devido à tendência à aglomeração provocada pela alta reatividade.

#### 4.2.6 Análise Térmica (TGA/DSC) das NP-Al

Os resultados da Figura 38 apresentam a evolução do comportamento térmico com as curvas de TGA e DSC das nanopartículas de hidróxido de alumínio NP-Al 1, NP-Al-2 e NP-Al 6. Através das curvas pode-se observar que os TGA e DSC são muito similares entre si. Em temperaturas mais baixas ocorre a maior perda de massa, sendo observado um pico endotérmico, indicado por uma banda em torno de 80 °C (NP-Al 1), 78 °C (NP-Al 2) e 74 °C (NP-Al 6). Na sequência ocorre uma significativa perda de massa, com um intenso pico exotérmico, do início do ensaio até 159 °C (30,5% NP-Al 1), a 151 °C (18,8% NP-Al 2) e a 146 °C (20% NP-Al 6), relativas à desidratação do hidróxido de alumínio presente nas NP-Al.

Por volta de 265 °C, 272 °C (muito intenso) e 381 °C ocorre um segundo pico endotérmico, sendo observada as perdas de massa de 5,8% para NP-Al 1 e 10% para NP-Al 2 e NP-Al 6, nas quais podem estar associadas a desidroxilação da boemita. Entre 265 °C a 952 °C, 272 °C a 943 °C e 381 °C a 956 °C, respectivamente, são observadas as perdas de massa de 12% para NP-Al 1, 10% para NP-Al 2 e, 4% para NP-Al 6. A desidratação e a desidroxilação da boemita pode ser explicada através de dois mecanismos, o primeiro sendo a eliminação da água superficial absorvida nas partículas e, o segundo pela eliminação e água interlamelar da estrutura cristalina (DENIGRES FILHO, 2016).

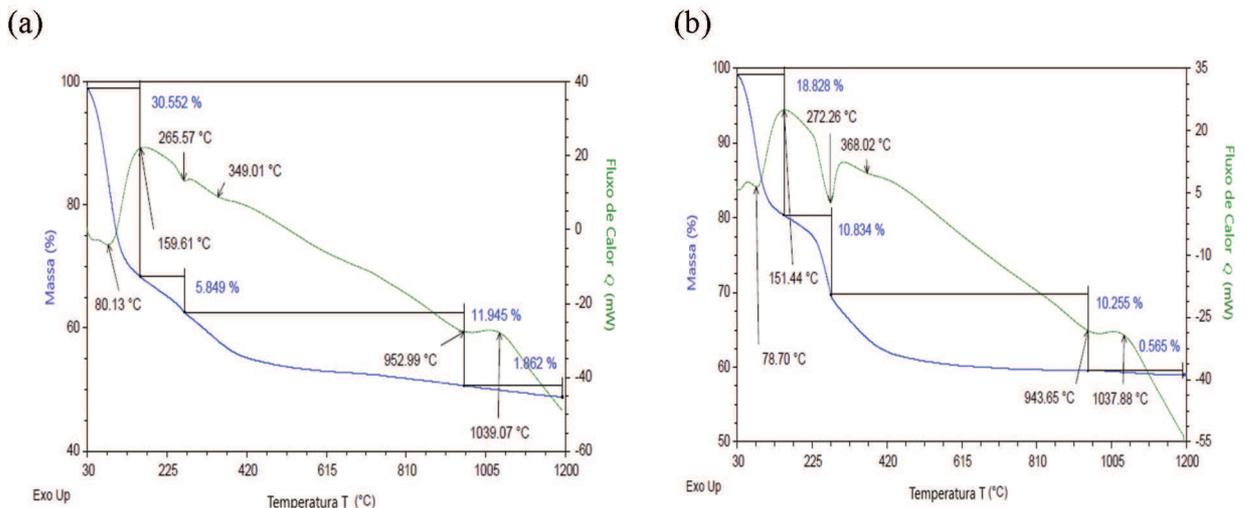
Acima de 940 °C é observado um evento endotérmico e ainda se observam pequenas perdas de massa 1,8% (NP-Al 1), 0,5% (NP-Al 2) e 0,6% (NP-Al 6), que segundo DU *et al.* (2009) pode ser associado à transformação da fase  $Al_2O_3-\theta$  para  $Al_2O_3-\alpha$ . Por fim, a 1.039 °C (NP-Al 1) e a 1.037 °C (NP-Al 1 e NP-Al 6) é observado um pico exotérmico.

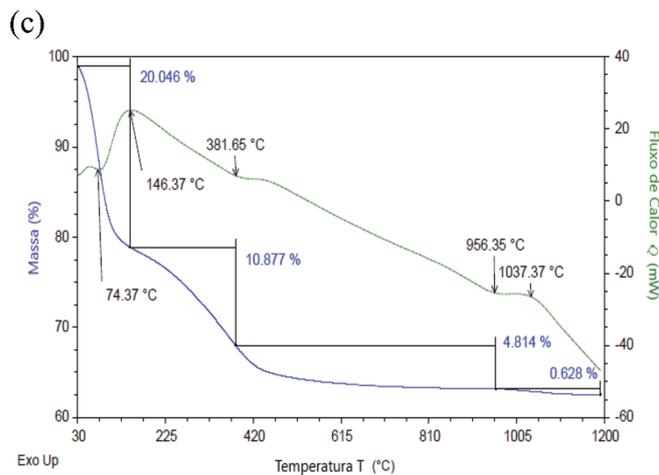
As perdas totais de massa observadas foram de  $\Delta_{\text{mtNP-Al } 1} = 45\%$ ,  $\Delta_{\text{mtNP-Al } 2} = 40\%$  e  $\Delta_{\text{mtNP-Al } 6} = 36\%$ . Os valores estão consistentes com os percentuais obtidos de perda ao fogo na análise de FRX, onde NP-Al 1 possui maior perda ao fogo, enquanto NP-Al 6 possui o menor percentual. A perda de massa total da NP-Al 1 (45%) é muito maior que o valor teórico de 34,6% para a perda de massa da desidratação do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), além disso, sabe-se que os pós de boemita em escala nanométrica possuem área superficial elevada e facilmente adsorvem água, assim como a água de hidratação que pode existir de forma estável a uma certa temperatura.

Resultados similares foram encontrados por Elbasuney (2017), onde a decomposição térmica encontrada ocorreu em dois estágios sendo a primeira mudança ocorre a formação do produto intermediário  $\text{AlOOH}$ , e a segunda a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Desta forma, verifica-se que a concentração de hidróxido de sódio, a concentração do ácido clorídrico (agente precipitante) e a temperatura afeta não apenas a composição, estruturas, morfologia e comportamento térmico dos hidróxidos de alumínio precipitados, assim como seus produtos finais de decomposição.

Figura 38 – Resultado da análise térmica diferencial das nanopartículas de hidróxido de alumínio: a) NP-Al 1; b) NP-Al 2 e c) NP-Al 6





Fonte: elaboração da autora, 2019.

Através dos resultados obtidos das técnicas de DRX, FRX, FTIR, MEV/EDS, MET e TGA/DSC pode-se concluir que as amostras sintetizadas nesta etapa, por precipitação química em baixa temperatura, correspondem ao hidróxido de alumínio nas fases boemita e baierita. Vale destacar que a presença da fase boemita pode ser positiva sob o ponto de vista da aplicação como material antichama, pois existem trabalhos que relacionam a sua presença com a melhora significativa no desempenho dos materiais poliméricos.

A síntese das nanopartículas de hidróxido de alumínio seguiu os princípios estabelecidos por Mahinroosta e Allahverdi (2018), os quais determinam que a partir da recuperação de resíduos industriais sólidos pode-se preservar materiais inorgânicos fundamentais, a preservação do meio ambiente e à produção de materiais avançados.

#### 4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO E DAS NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO (NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6)

Nesta seção são apresentados os resultados referentes ao tratamento térmico do RAA assim como das NP-Al calcinadas. Para tanto, são analisados os dados obtidos através das técnicas de FRX, DRX, MEV e MET. Os dados desta seção visam atender ao objetivo específico de tratar termicamente e caracterizar o resíduo de anodização de alumínio e as nanopartículas de hidróxido de alumínio calcinadas.

#### 4.3.1 Análise Química do Resíduo de Anodização e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al 1, NP-Al 2 E NP-Al 6) Calcinadas

O RAA e as NP-Al 1, NP-Al 2 E NP-Al 6 obtidas através do processo de calcinação foram analisadas por meio da técnica de FRX, sendo os resultados descritos conforme mostra a Tabela 15. É possível observar alterações articuladas entre a composição química do resíduo de anodização e as NP-Al.

A composição química do RAA e das NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6 calcinadas apresentam o alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como constituinte mais abundante nas quatro amostras analisadas. De acordo com Carvalho (2010), a composição química das amostras calcinadas mostrou a presença de alguns metais resistentes a altas temperaturas, sobretudo pela expressiva quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De acordo com os resultados há outros elementos presentes nas amostras, entre eles o ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), estanho ( $\text{SnO}$ ) e o zinco ( $\text{ZnO}$ ), os quais podem ser considerados como impurezas advindas do processo de anodização devido ao baixo percentual (<1%).

Tabela 15 – Determinação em óxidos da composição química do RAA, assim como das NP-Al calcinadas, através da técnica de FRX

Componentes em óxidos	RAA (%)	NP-Al 1 (%)	NP-Al 2 (%)	NP-Al 6 (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	94,73	95,26	96,33	94,54
$\text{SiO}_2$	1,66	-	-	-
$\text{NiO}$	1,09	-	-	-
$\text{CaO}$	1,01	-	-	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,55	-	0,04	0,09
$\text{SnO}_2$	0,41	0,49	0,57	0,30
$\text{ZnO}$	0,04	0,06	0,10	0,04
$\text{K}_2\text{O}$	-	0,78	0,46	0,90
$\text{SO}_3$	-	0,76	0,60	0,54
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	0,06	-	-
<b>Perda ao fogo</b>	<b>0,52</b>	<b>2,59</b>	<b>1,90</b>	<b>3,58</b>

Fonte: elaboração da autora, 2019.

Através dos dados da Tabela 15, também é possível observar a perda ao fogo decorrente do processo de calcinação, que são referentes à umidade e a perda de massa relacionada com impurezas, e moléculas de água e de elementos que constituem os minerais (CARVALHO, 2010).

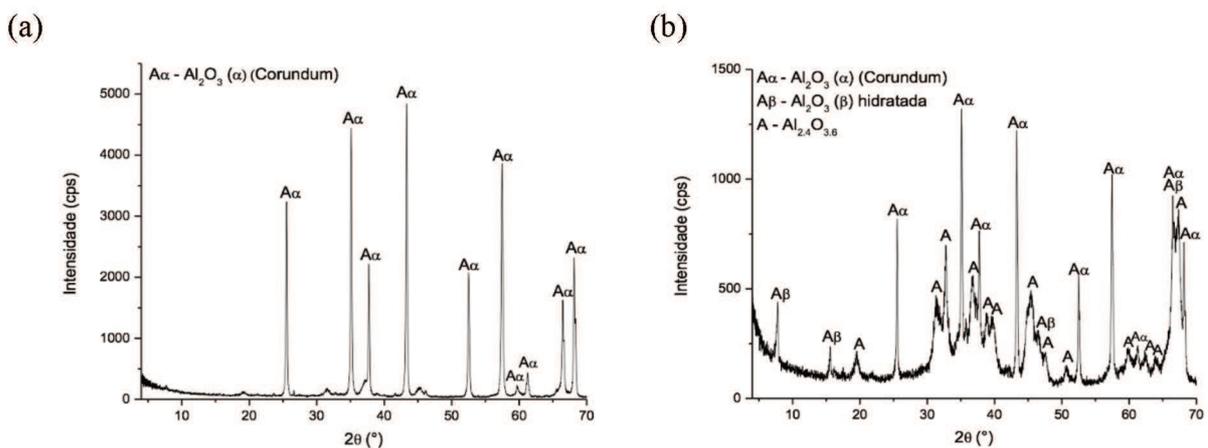
A composição química do RAA calcinado é semelhante às composições investigadas na literatura (AQUINO, 2007; COSTA, 2013; LEITE, 2008; MARTINS, 2006; MORAES, 2010; RAUPPE-PEREIRA *et al.*, 2008; SARTOR, 2006).

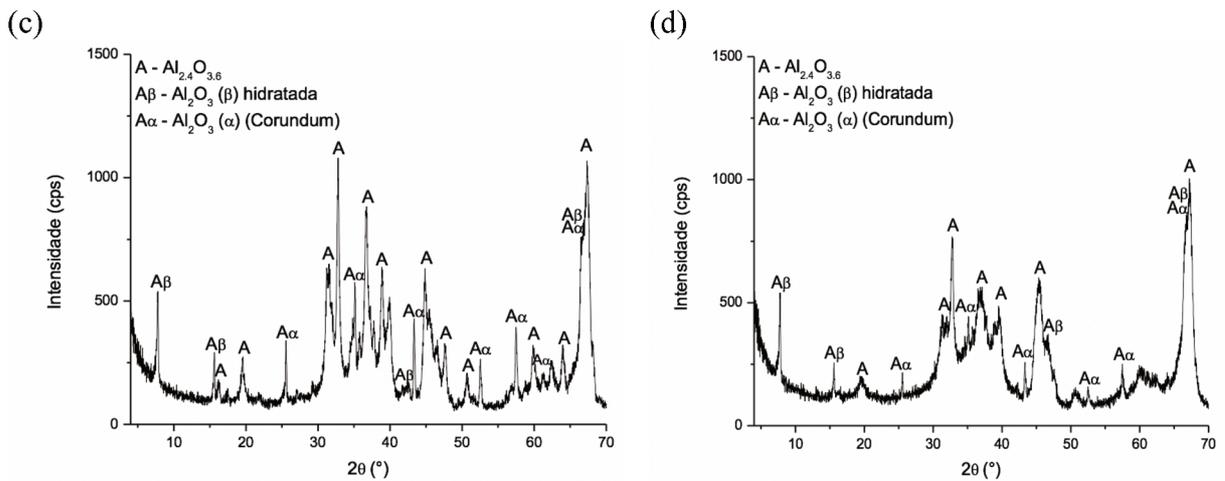
#### 4.3.2 Difratométricas de Raios X do Resíduo de Anodização e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6) Calcinadas

A Figura 39 mostra os difratogramas obtidos pela técnica de DRX do RAA e das NP-Al calcinadas.

Os espectros das NP-Al calcinadas apresentam picos menos intensos principalmente se comparado ao RAA calcinado. O RAA é formado apenas pela fase óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  – JCPDS 10-173), enquanto as nanopartículas NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6 as fases cristalinas de óxido de alumínio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , são formados pelos seguintes constituintes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  (JCPDS 10-173), e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\beta$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  – JCPDS 35-121). Segundo Karger-Kocsis e Lendvai (2018) a boemita é um dos mais tradicionais precursores das aluminas de transição, sendo o produto final da desidratação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  (corundum).

Figura 39 – Difrátograma de Raios X do resíduo de anodização e das nanopartículas de hidróxido de alumínio calcinadas; a) RAA; b) NP-Al 1; c) NP-Al 2; d) NP-Al 6





Fonte: elaboração da autora, 2019.

Denigres Filho (2016) destaca que a desidroxilação térmica de hidróxidos de alumínio produz aluminas cristalinas de transição, as quais estão relacionadas à temperatura de calcinação, atmosfera presente durante a calcinação, tipo e granulometria do hidróxido de partida.

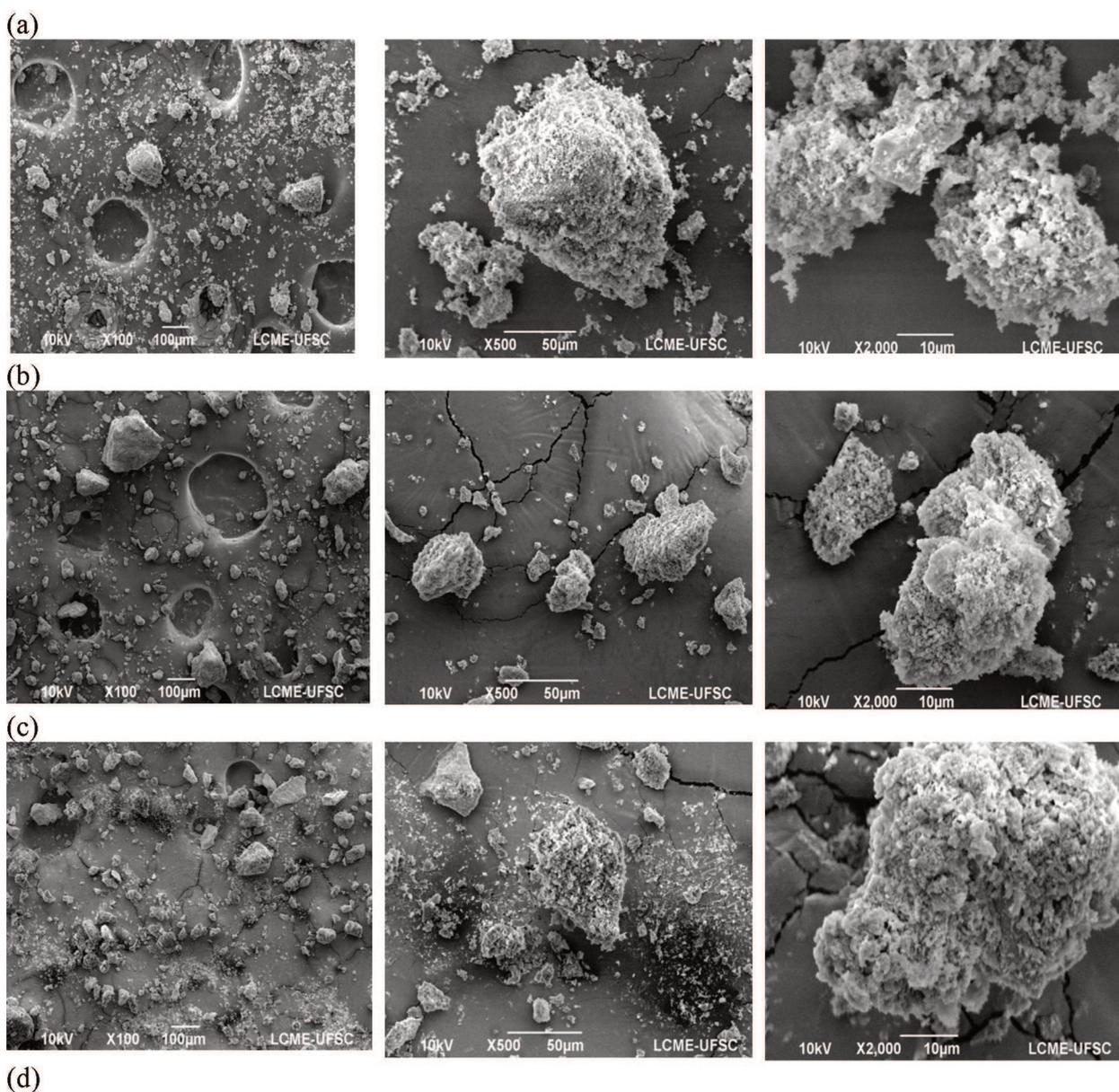
Sob o ponto de vista da aplicação das nanopartículas NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6 como retardante de chama de polímero, a obtenção de fase alumina hidratada é interessante ao processo, tendo em vista que, a alumina obtida a partir da decomposição térmica do hidróxido de alumínio contribui para resfriar a amostra.

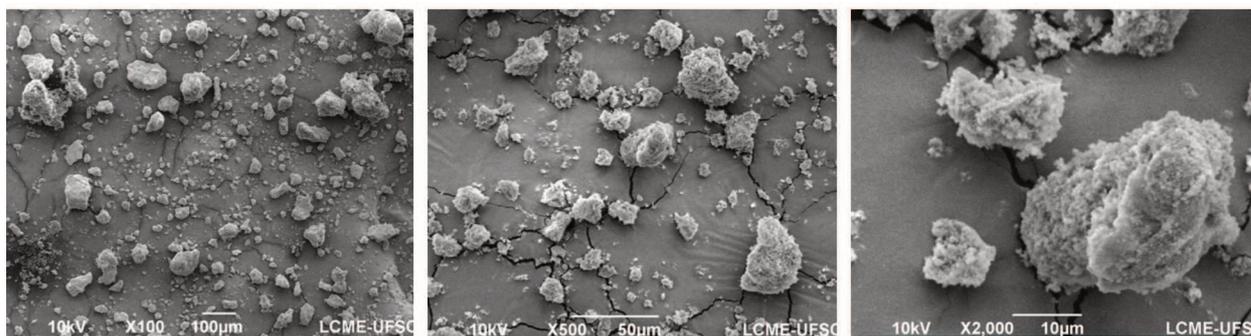
#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura do Resíduo de Anodização e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6) Calcinadas

A caracterização morfológica do RAA e das NP-Al calcinadas foi obtida através da técnica de MEV. Analisando as imagens da Figura 40, observa-se que as amostras apresentam grandes aglomerados de diferentes tamanhos. O RAA, Figura 40a, teve sua composição determinada pelo difratograma, indicando que trata-se do óxido de alumínio. As amostras NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6, Figuras 40b, 40c e 40d, respectivamente, através da técnica de DRX foram caracterizadas como fases cristalinas de óxido de alumínio  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ - $\alpha$ , e  $Al_2O_3$ - $\beta$ , as quais são visivelmente similares. Por meio das micrografias é possível analisar que existem

poucas diferenças morfológicas entre as partículas de alumina nas NP-Al e no RAA calcinados.

Figura 40 – Micrografias obtidas em MEV sobre as amostras ampliando 100, 500 e 2000 vezes do RAA e das NP-Al calcinadas; a) RAA; b) NP-Al 1; c) NP-Al 2; d) NP-Al 6





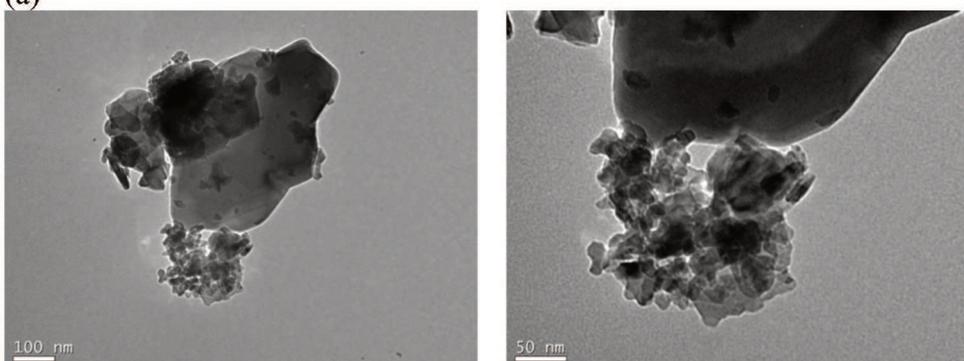
Fonte: elaboração da autora, 2019.

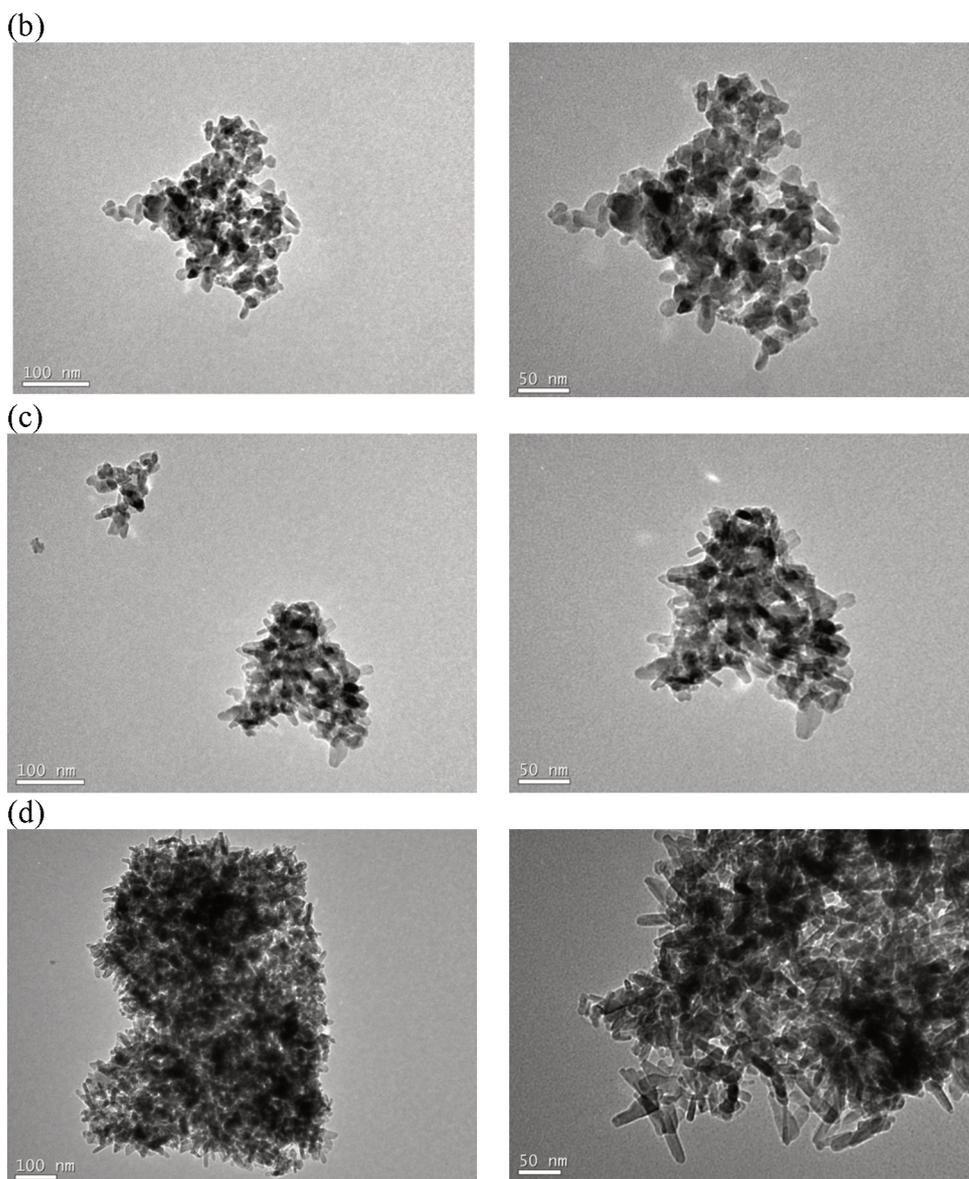
#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão do Resíduo de Anodização e das Nanopartículas de Hidróxido de Alumínio (NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6) Calcinadas

Conforme observado nas micrografias obtidas pela técnica de MET (Figura 41), o RAA e as NP-Al calcinadas possuem partículas com morfologias distintas. A morfologia irregular é predominante no RAA calcinado (Figura 41a), sugerindo que a maior parte do resíduo é constituído por material na fase amorfa, conforme observado pelo DRX (Figura 39).

Figura 41 – Micrografias obtidas em MET 100 nm e 50 nm do RAA e das NP-Al calcinadas:  
a) RAA; b) NP-Al 1; c) NP-Al 2 e d) NP-Al 6

(a)





Fonte: elaboração da autora, 2019.

Além disso, a Figura 41 indica materiais nanométricos da ordem de 50 nm e forma de bastões, sendo que anteriormente ao processo de calcinação, a morfologia das NP-Al é filamentada (Figura 37).

Não foi possível comparar as micrografias de MEV e MET do RAA calcinado com os estudos desenvolvidos por Costa (2013), Leite (2008), Martins (2006), Moraes (2010), Rauppe-Pereira *et al.* (2008) e Sartor (2006), pois os mesmos não utilizaram estas técnicas durante a etapa de caracterização do resíduo após a calcinação.

Em relação a morfologia das nanopartículas NP-Al 1 e NP-Al 2 (Figuras 41b e 41c) observa-se estruturas mais definidas, entretanto os aglomerados de alumina (identificada por

DRX) apresentaram diversidade de tamanho e forma. A partir da micrografia da NP-Al 6 (Figura 41d) nota-se uma estrutura mais definida, com fios espessos, poucos aglomerados e mais regulares, em formato de bastões.

Como descrito na seção anterior, a boemita é um dos precursores para a produção de óxidos de alumínio, sendo que as nanopartículas de alumina de boemita estão disponíveis em várias morfologias devido às diversas rotas de síntese (KARGER-KOCSIS; LENDVAI, 2018).

Por meio dos resultados obtidos pelas técnicas de DRX, FRX, MEV e MET das NP-Al (1, 2 e 6) e do RAA pode-se concluir que as amostras calcinadas nesta etapa, por tratamento térmico, correspondem as fases de óxido de alumínio  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-\alpha$ , e  $Al_2O_3-\beta$ . Vale destacar que a presença da fase alumina hidratada pode ser adequada visando a aplicação como material antichama, pois a partir da decomposição térmica pode contribuir para resfriar a amostra. Por isso, em tese, espera-se que as nanopartículas tenham um desempenho melhor como antichama quando comparadas ao seu resíduo precursor.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS EM RELAÇÃO AS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E DE RETARDÂNCIA DE CHAMAS

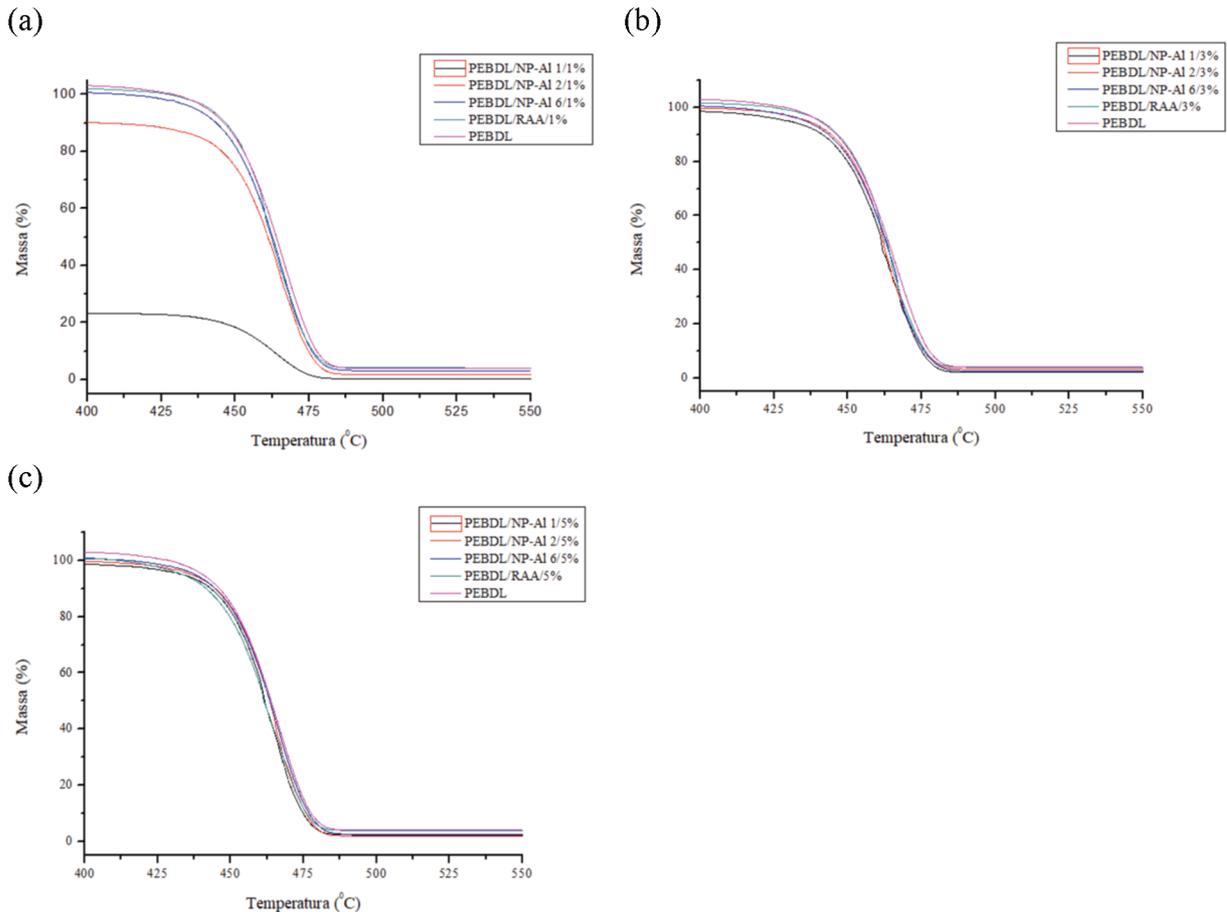
Nesta seção são descritos e discutidos os resultados referentes a incorporação do RAA e das NP-Al ao PEBDL. Desta forma, são analisados os dados obtidos através das técnicas de TGA, DSC, MEV, ensaios mecânicos e de flamabilidade. Os dados deste item visam atender aos objetivos específicos de incorporar o resíduo de anodização de alumínio e as nanopartículas de hidróxido de alumínio ao polietileno de baixa densidade linear, analisar as propriedades mecânicas do nanocompósito formado pelo polietileno de baixa densidade linear com incorporação do resíduo de anodização de alumínio e das nanopartículas de alumínio e, avaliar as propriedades de retardância de chamas do novo material formado.

##### 4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos Nanocompósitos

As curvas de TGA das amostras estão expressas na Figura 42, já os dados térmicos do PEBDL e dos nanocompósitos de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al contendo as diferentes

proporções (1%, 3% e 5%) obtidos por TGA, estão resumidas na Tabela 16. Através da Figura 42 é possível observar que a curva de TGA é deslocada em função da temperatura a medida que é incorporado o RAA ou as NP-Al.

Figura 42 – Curvas de TGA do PEBDL e dos nanocompósitos de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al nas diferentes proporções: a) 1%; b) 3% e c) 5%.



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Comparando as Figuras 42a, 42b e 42c, é possível observar que a estabilidade térmica de todos os filmes de PEBDL contendo RAA e as NP-Al é menor que a do PEBDL puro. É possível observar através da Figura 42a, que ocorreu erro experimental em relação a curva de PEBDL/NP-Al 1/1%.

Em relação a variação de massa, percebe-se que todos os filmes de PEBDL contendo RAA e as NP-Al é menor que a do PEBDL puro. Entretanto, a variação de massa das amostras de PEBDL contendo NP-Al 1, NP-Al 2 e NP-Al 6 em diferentes concentrações (1%, 3% e 5%), é maior que a amostra contendo RAA nas mesmas proporções. De acordo com

Marques (2019), a perda de massa para uma partícula menor é maior do que em partículas maiores, devido à menor partícula ter uma área de superfície maior, o que favorece a perda de água.

A Tabela 16 mostra os valores das perdas de massa e as temperaturas de decomposição das amostras, que ocorrem por volta de 466 °C.

Tabela 16 – Dados térmicos do PEBDL e dos nanocompósitos de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al contendo as diferentes proporções (1%, 3% e 5%) obtidos por TGA

Amostra	T <sub>d</sub> (°C)	Δ <sub>m</sub> (%)
PEBDL	469,33	99,93
PEBDL/RAA/1%	467,57	98,27
PEBDL/NP-Al 1/1%	465,93	99,99
PEBDL/NP-Al 2/1%	466,27	99,26
PEBDL/NP-Al 6/1%	466,63	99,49
PEBDL/RAA/3%	464,90	98,92
PEBDL/NP-Al 1/3%	463,78	98,16
PEBDL/NP-Al 2/3%	464,91	97,47
PEBDL/NP-Al 6/3%	469,25	98,83
PEBDL/RAA/5%	464,93	98,73
PEBDL/NP-Al 1/5%	466,91	97,32
PEBDL/NP-Al 2/5%	465,76	98,86
PEBDL/NP-Al 6/5%	468,43	99,22

Fonte: elaboração da autora, 2019.

A incorporação do RAA e das NP-Al não contribuíram para um aumento da temperatura, pois todas as temperaturas de decomposição dos nanocompósitos foram levemente inferiores à do PEBDL puro.

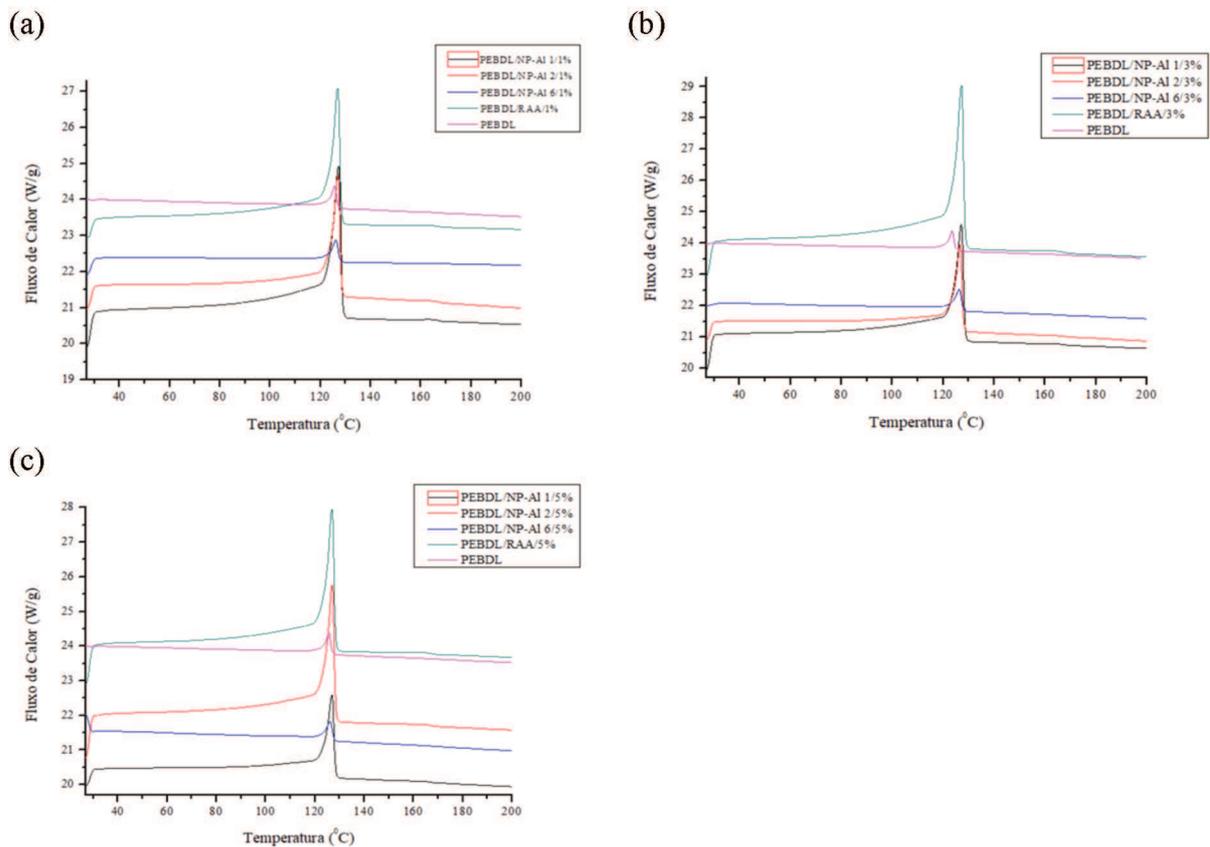
#### 4.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos Nanocompósitos

As amostras dos nanocompósitos foram também submetidas a análises pela técnica de DSC, sendo que as curvas de DSC, a cristalinidade do PEBDL e dos nanocompósitos produzidos em diferentes concentrações de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al (1%, 3% e 5%) estão apresentados na Figura 43 e na Tabela 17.

Conforme é possível observar na Figura 43, há apenas um pico de deslocamento endotérmico em todas as amostras, onde é possível ressaltar que a incorporação do RAA e das NP-Al ocasionou um aumento na temperatura de fusão, se comparado ao PEBDL, cuja temperatura de fusão ( $T_m$ ) é de 123,53 °C. Os valores obtidos a partir da análise estão compreendidos entre os valores para esse tipo de polímero puro (120 a 130 °C), encontrado na literatura (BRASKEM, 2010). A apresentação de apenas um pico de fusão na temperatura de fusão do PEBDL, evidencia a isenção de possíveis interações de RAA ou de NP-Al.

Os nanocompósitos com incorporação de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al (1%, 3% e 5%) apresentaram  $T_m$  em cerca de 124 °C, valor muito próximo ao PELBD, com exceção da amostra PEBDL/NP-Al 2/5% (175 °C). Além disso, independentemente do teor de RAA e de NP-Al incorporado na formulação, não foi possível perceber mudanças evidentes nas temperaturas de transição das amostras quando comparando ao PEBDL.

Figura 43 – Termograma de DSC para o segundo aquecimento do PEBDL e dos nanocompósitos de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al contendo as diferentes proporções: a) 1%; b) 3% e c) 5%.



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Tabela 17 – Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e cristalinidade obtidos por DSC

Amostra	$\Delta H$ (J/g)	$T_m$ (°C)	Cristalinidade ( $\alpha_c$ )
PEBDL	41,15	123,53	14,75
PEBDL/RAA/1%	29,47	124,70	10,56
PEBDL/NP-Al 1/1%	35,68	124,94	12,79
PEBDL/NP-Al 2/1%	34,05	124,79	12,20
PEBDL/NP-Al 6/1%	21,88	124,02	7,84
PEBDL/RAA/3%	41,47	124,91	14,87
PEBDL/NP-Al 1/3%	35,21	124,86	12,62
PEBDL/NP-Al 2/3%	36,20	124,47	12,98
PEBDL/NP-Al 6/3%	38,93	124,12	13,95
PEBDL/RAA/5%	35,72	124,69	12,80
PEBDL/NP-Al 1/5%	35,81	124,73	12,84
PEBDL/NP-Al 2/5%	40,20	175,68	14,41
PEBDL/NP-Al 6/5%	37,44	124,04	13,42

Fonte: elaboração da autora, 2019.

Ao analisar os dados da Tabela 17 é possível observar que o PELBD apresentou  $\alpha_c = 14,75\%$ , enquanto o aumento no percentual de RAA ou NP-Al ao PEBDL diminuiu o grau de cristalinidade das amostras, com exceção do PEBDL/RAA/3% (14,87%). O efeito da incorporação de cargas inorgânicas nas propriedades térmicas em polímeros já foi estudada (ELBASUNEY, 2017; QIN *et al.*, 2015). Neste trabalho, o RAA e as NP-Al afetaram negativamente a cristalinidade dos nanocompósitos em relação ao PEBDL puro, provavelmente pode ter ocorrido aglomeração e como consequência criou restrições para difusão e crescimento de cristais do polímero.

#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Nanocompósitos

Através da técnica de MEV analisou-se o PEBDL e os nanocompósitos produzidos em diferentes proporções (1%, 3% e 5%) de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al. O procedimento forneceu informações referentes a incorporação das cargas inorgânicas de acordo com as formulações propostas para os nanocompósitos (Tabela 9).

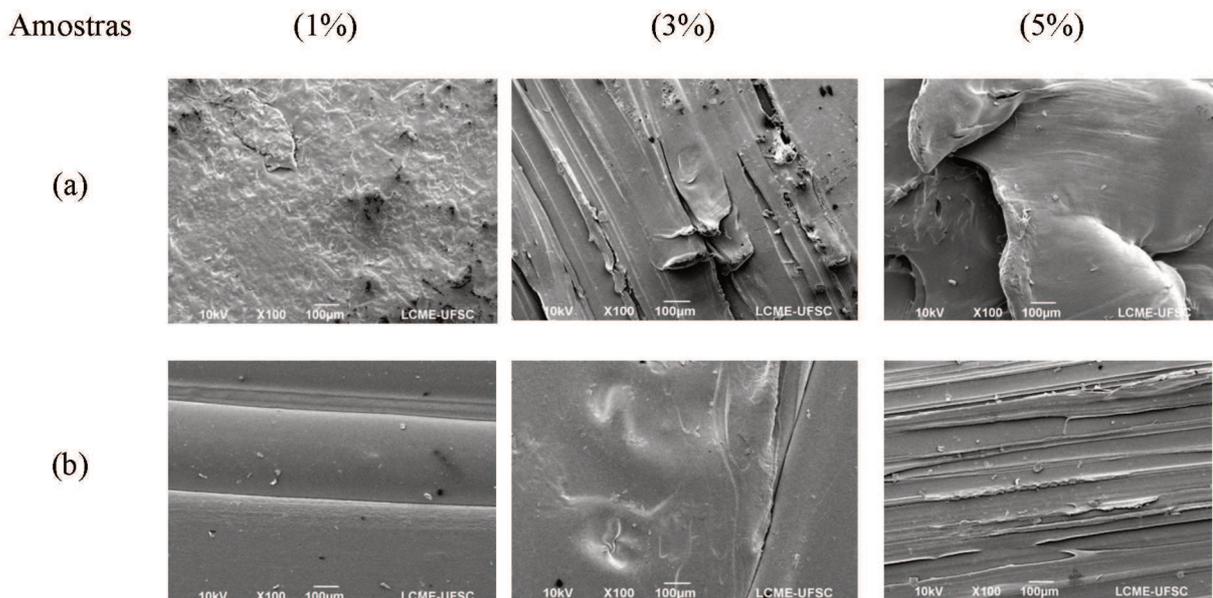
Analisando as imagens da Figura 44, observa-se que o PEBDL/RAA (1%, 3% e 5%) possui imperfeições microestruturais mais acentuados quando comparado com os demais

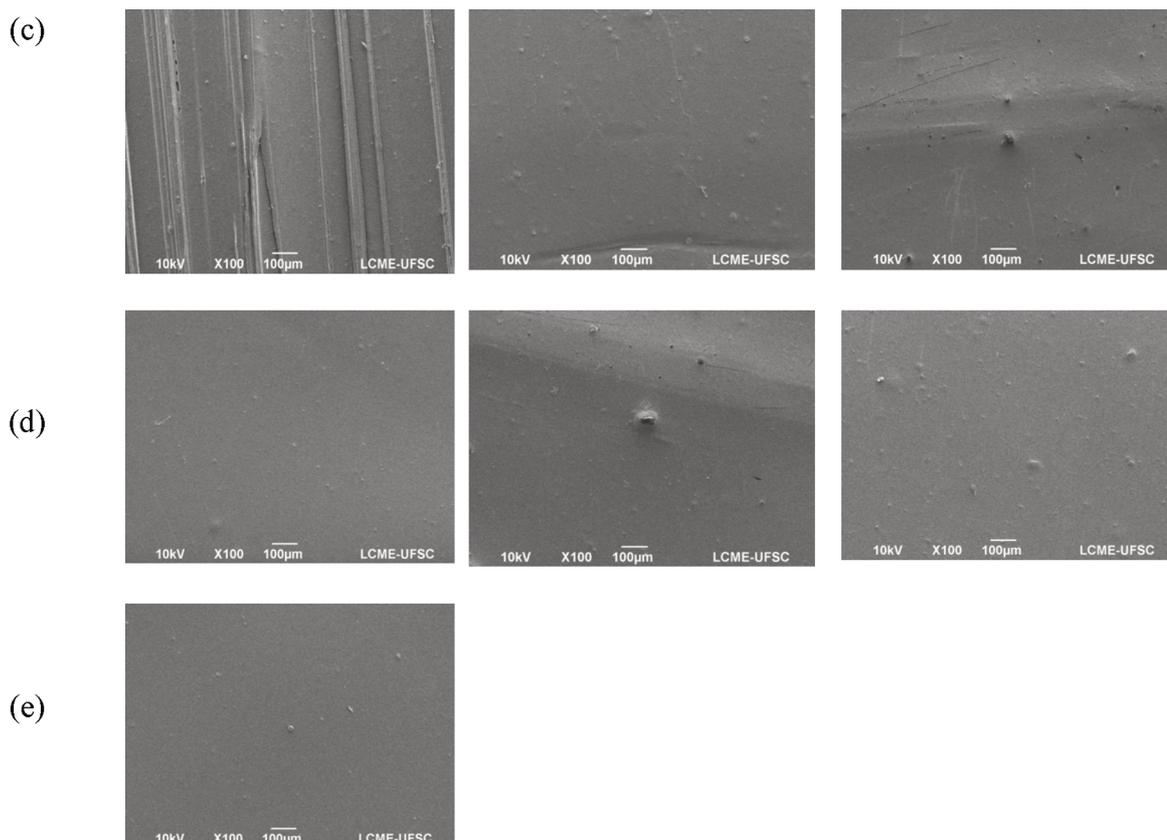
materiais incorporados por nanopartículas de hidróxido de alumínio. Além disso, as partículas do RAA possuem um tamanho maior que as NP-Al, dificultando desta forma a sua dispersão na matriz polimérica. Em nanotecnologia, a maior área superficial das nanopartículas determinam em grande medida a performance microestrutural dos seus compósitos (SHAOYU *et al.*, 2019). Por isso, o fato de o resíduo possuir materiais majoritariamente no tamanho micrométrico corrobora fortemente com a imperfeição morfológica observada pelo MEV (Figura 44a).

Além disso, com o aumento da concentração das nanopartículas assim como as micropartículas na matriz polimérica, muda a morfologia do material. Contudo, essa mudança é mais evidente no resíduo, devido, possivelmente, ao seu tamanho de partícula.

Em relação as amostras com NP-Al, as mudanças com o aumento da concentração são sutis, mas visíveis. Essas mudanças são acompanhadas pelo aumento do número de bolhas na superfície, que podem ser associados a formação de aglomerados. Estas correlações corroboram fortemente, com as descrições de trabalhos anteriores (SHAOYUN *et al.* 2019).

Figura 44 – Micrografias obtidas em MEV sobre as amostras ampliadas 100 vezes de; a) PEBDL/RAA; b) PEBDL/NP-Al 1; c) PEBDL/NP-Al 2; d) PEBDL/NP-Al 6 e, e) PEBDL



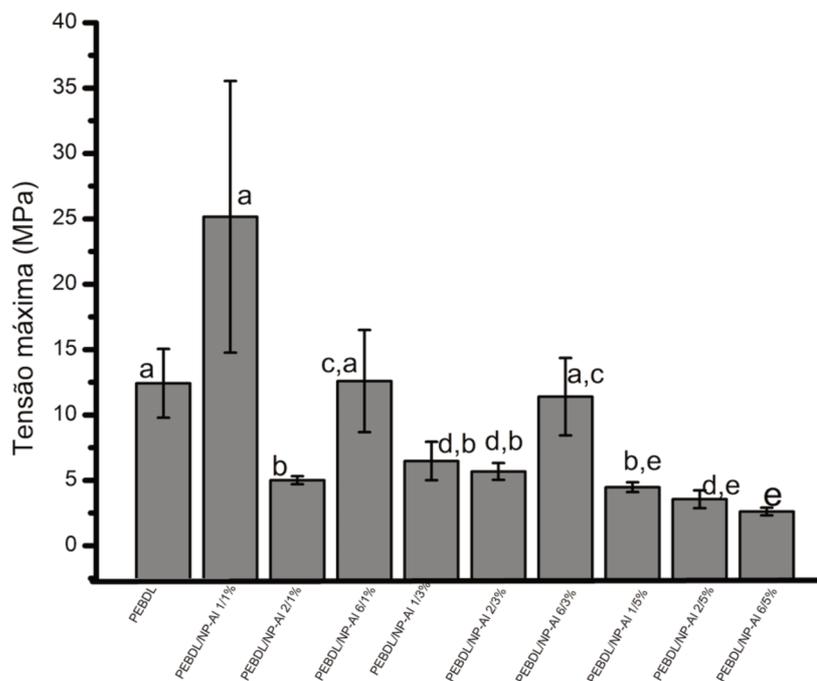


Fonte: elaboração da autora, 2019.

#### 4.4.4 Ensaio Mecânico de Tração dos Nanocompósitos

Visando analisar se a incorporação das NP-Al altera as propriedades mecânicas do PEBDL, ensaios de tração foram realizados em todos os filmes poliméricos obtidos. Vale destacar que, não foi possível realizar o ensaio de tração com as amostras nas quais foi incorporado o RAA em diferentes proporções (1%, 3% e 5%), tendo em vista que, durante o processo de extrusão não houve a formação de filmes poliméricos. As Figuras 45, 46 e 47 mostram os resultados de tensão máxima, deformação e módulo elasticidade dos filmes poliméricos, assim como seus respectivos valores médios, desvio padrão e análise estatística.

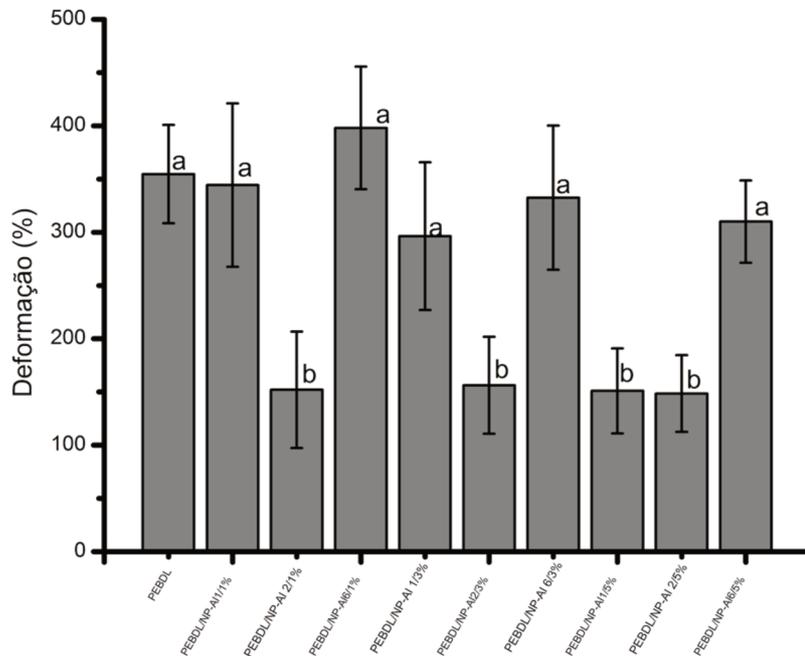
Figura 45 – Tensão máxima do PEBDL e seus nanocompósitos de NP-Al contendo as diferentes proporções (1%, 3% e 5%). Os valores expressam a média  $\pm$  erro padrão (através do teste de Tukey, as médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ( $p \leq 0,05$ )).



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Conforme mostra a Figura 45, a adição das NP-Al altera a tensão máxima dos filmes poliméricos, verifica-se que o filme de PEBDL puro diferiu estatisticamente dos demais filmes nos quais foram adicionadas as cargas de NP-Al. Ao aumentar o percentual de NP-Al ao PEBDL percebe-se uma diminuição na tensão máxima nas amostras.

Figura 46 – Deformação do PEBDL e seus nanocompósitos de NP-Al contendo as diferentes proporções (1%, 3% e 5%). Os valores expressam a média  $\pm$  erro padrão (através do teste de Tukey, as médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ( $p \leq 0,05$ )).

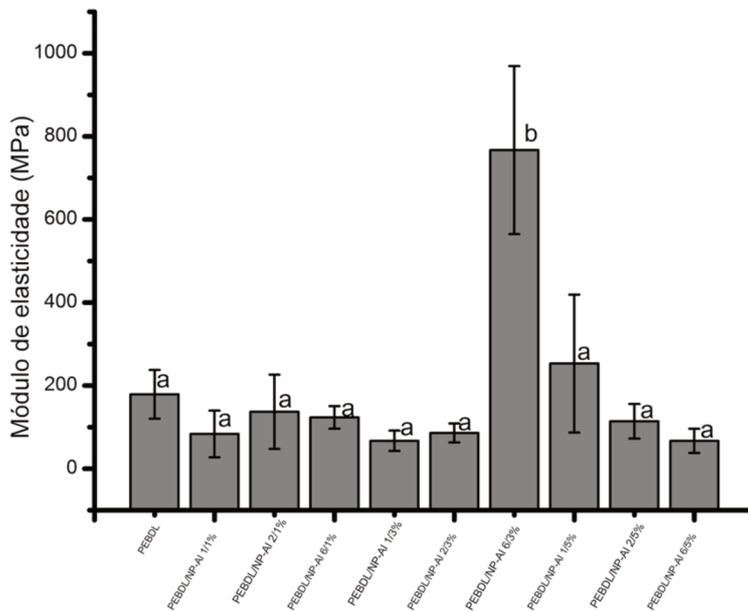


Fonte: elaboração da autora, 2019.

Através da Figura 46 observa-se uma redução significativa no percentual de deformação nos filmes contendo NP-Al 1/1% e 5% e NP-Al 2/3% e 5%. A análise estatística também revelou que não existe diferença significativa entre o PEBDL e as demais amostras. Vale destacar que, ao adicionar um percentual maior de NP-Al ao PEBDL ocorre uma redução na tensão máxima nas amostras, exceto para NP-Al 6.

Este comportamento sugere que as cadeias poliméricas com nanopartículas tem dificuldades de se organizarem numa estrutura mais rígida, durante o ensaio, isto é, o efeito da descontinuidade entre as duas fases em carga alta determina o alongamento mais baixo na quebra. Além disso, outro fator que pode ter contribuído é a fraca interação entre as fases, o que permitiu uma fraca adesão. Estes resultados corroboram os resultados das micrografias que revelaram imperfeições na microestrutura (Figura 44d).

Figura 47 – Módulo elasticidade do PEBDL e seus nanocompósitos de NP-Al contendo as diferentes proporções (1%, 3% e 5%). Os valores expressam a média  $\pm$  erro padrão (através do teste de Tukey, as médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ( $p \leq 0,05$ )).



Fonte: elaboração da autora, 2019.

A Figura 47 apresenta os dados em relação ao módulo de elasticidade dos filmes poliméricos, onde é possível observar que na maioria das amostras não foi estatisticamente diferente de PEBDL. Entretanto, na amostra NP-Al 6/3%, o comportamento foi inverso, ou seja, o módulo elasticidade foi estatisticamente maior que o obtido pelo PEBDL puro.

Salienta-se que a boemita, principal constituinte das NP-Al, pode aprimorar o comportamento dos polímeros, fornecendo melhoria nas propriedades mecânicas dos materiais. De acordo com Morgan (2018) os nanocompósitos poliméricos que conferirem um bom desempenho retardador de chamas enquanto preservam as propriedades mecânicas são promissoras para o setor.

#### 4.4.5 Ensaios de Flamabilidade de Materiais Plásticos (Norma UL-94) dos Nanocompósitos

O PEBDL, assim como os nanocompósitos produzidos em diferentes concentrações (1%, 3% e 5%) de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al, foram avaliados segundo adaptações da

norma internacional UL 94 VB (Vertical Burning), na qual as amostras são expostas à chama na posição vertical.

Tanto o PEBDL, quanto os nanocompósitos em diferentes concentrações de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al 1, PEBDL/NP-Al 2 e PEBDL/NP-Al 6 sofrem ignição seguida de uma queima autossustentada na segunda aplicação da chama ao corpo de prova, o que impede que estes materiais sejam classificadas conforme a norma UL 94 VB, ou seja, estes materiais não apresentam comportamento autoextinguível.

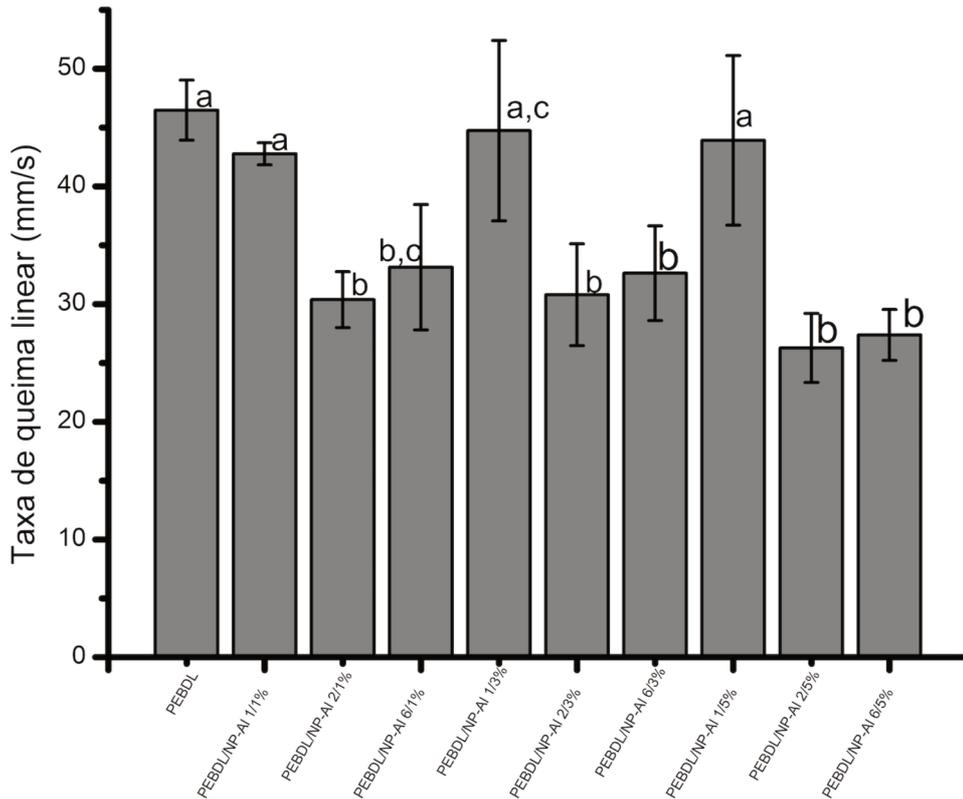
O PEBDL apresentou um gotejamento contínuo do material, emissão de fumaça e altura elevada em comparação com aos demais nanocompósitos, característica típica do polietileno (ELBASUNEY, 2017).

Resultados similares foram encontrados por Marques *et al.* (2019), onde os materiais submetidos ao teste de queima vertical obtiveram maior resistência à ignição do que o polímero, embora tenham sofrido combustão (WANG *et al.*, 2015). Neste estudo o RAA foi adicionado e também não parou o processo de combustão e a camada formada na superfície do material não impediu a propagação da chama nesta posição, sendo todas as amostras desqualificadas no teste de queima vertical (MARQUES *et al.*, 2019).

Foram avaliados segundo a norma internacional UL 94 HB (Horizontal Burning), o PEBDL, assim como os nanocompósitos produzidos em diferentes proporções de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al (1%, 3% e 5%), sendo que este ensaio ocorre com o material de modo horizontal sendo submetido a uma fonte de ignição da chama. Os valores da taxa média de queima linear dos nanocompósitos podem ser observadas nas Figuras 48 e 49.

Através da Figura 48, observa-se que o filme de PEBDL puro e a NP-Al (1%, 3% e 5%), divergiu estatisticamente dos filmes com adição de NP-Al 2 e NP-Al 6. (1%, 3% e 5%), ou seja, ao adicionar o percentual destas NP-Al ao PEBDL percebe-se uma diminuição na taxa de queima linear nas amostras.

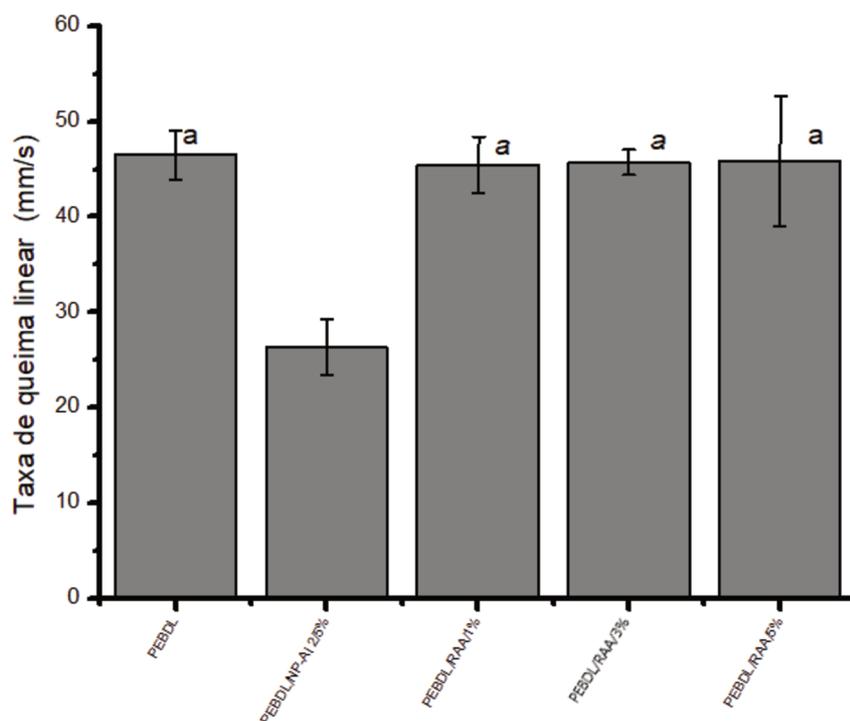
Figura 48 – Taxa de queima linear do PEBDL e seus nanocompósitos de NP-Al contendo as diferentes proporções (1%, 3% e 5%). Os valores expressam a média  $\pm$  erro padrão (através do teste de Tukey, as médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ( $p \leq 0,05$ )).



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Além disso, a partir da Figura 49, observa-se que o filme que contém a NP-Al 2/5%, é estatisticamente a melhor condição, sobretudo se comparado ao PEBDL e ao PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al (1%, 3% e 5%). A adição da NP-Al 2/5% foi a amostras que obteve a menor taxa de queima linear.

Figura 49 – Taxa de queima linear do PEBDL, da NP-Al 2/5% e do PEBDL/RAA em diferentes proporções (1%, 3% e 5%). Os valores expressam a média  $\pm$  erro padrão (através do teste de Tukey, as médias seguidas da mesma letra não diferem entre si ( $p \leq 0,05$ )).



Fonte: elaboração da autora, 2019.

Os dados exibidos na Tabela 18 mostram os resultados dos testes de inflamabilidade, onde é possível observar que o PEBDL puro é o material mais inflamável, com uma taxa de queima horizontal de 46,47 mm/s, entretanto, a taxa se manteve próxima a este valor nos nanocompósitos de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al 1 quando é incorporada a carga de 1%, já PEBDL/NP-Al 2 e PEBDL/NP-Al 6 tiveram uma taxa de queima linear reduzida em 30 mm/s e 33 mm/s, respectivamente.

Tabela 18 – Ensaio de queima horizontal do PEBDL e dos nanocompósitos contendo as diferentes proporções de RAA/PEBDL e NP-AL/PEBDL

Amostra	Taxa de Queima Linear (mm/s)
PEBDL	46,47
PEBDL/RAA/1%	45,4
PEBDL/NP-Al 1/1%	42,8
PEBDL/NP-Al 2/1%	30,2
PEBDL/NP-Al 6/1%	33
PEBDL/RAA/3%	45,6
PEBDL/NP-Al 1/3%	44
PEBDL/NP-Al 2/3%	30
PEBDL/NP-Al 6/3%	32
PEBDL/RAA/5%	45,9
PEBDL/NP-Al 1/5%	44
PEBDL/NP-Al 2/5%	26
PEBDL/NP-Al 6/5%	27

Fonte: elaboração da autora, 2019.

Ao aumentar a carga de RAA e NP-Al para 3% ao PEBDL, percebe-se que a taxa de queima linear dos nanocompósito de PEBDL/NP-Al 1 e PEBDL/RAA manteve-se quase nos mesmos valores se comparado aos nanocompósitos nos quais foi incorporado 1% de carga (NP-Al e RAA) ao PEBDL. Fato este que não se observa nos nanocompósitos PEBDL/NP-Al 2 e PEBDL/NP-Al 6 com 3% de carga, que tiveram uma taxa de queima linear reduzida e muito similar as observadas quando estas amostras foram incorporadas apenas 1% de carga de NP-Al.

A diminuição da taxa de queima foi máxima em 5% de teor inorgânico, sendo que esta diminuiu para 26 mm/s e 27 mm/s, de NP-Al 2 e NP-Al 6, respectivamente. Através dos resultados dos ensaios de queima horizontal observa-se que o tempo médio de queima dos nanocompósitos NP-Al 2 e NP-Al 6 aumentou a medida em que se incorporou mais retardante de chama NP-Al ao nanocompósito, conferindo efeito retardante, pois quanto maior o tempo de queima do material, menor foi a velocidade de queima das amostras, o que dificultou a propagação da chama (DAIMATSU *et al.*, 2007).

Estudos evidenciaram que o retardamento da chama aumenta à medida que o tamanho de partícula de hidróxido de alumínio diminui, sendo ela geralmente utilizada em nanoescala ou em combinação com outros retardantes de chamas livres de halogênios, a fim de aumentar sua eficiência retardadora de chama (QIN *et al.*, 2015). O impacto no

desempenho de inflamabilidade pode ser atribuído à taxa de decomposição do material de enchimento e/ou à formação de cinzas mais estáveis (ELBASUNEY, 2017).

Além disso, como já mencionado anteriormente, o desempenho do hidróxido de alumínio durante o processo de queima, provoca a formação de uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície do polímero impedindo assim a combustão do material, e principalmente, liberando três moléculas de água, que atuam durante o processo de combustão como agente supressor de fumaça (MOREIRA *et al.*, 1991).

Em resumo, o alto desempenho de retardância de chamas das nanopartículas em relação ao RAA, corrobora fortemente com os resultados de DRX dos materiais calcinados, tendo em vista que, a calcinação do RAA resulta na alumina (corundum) enquanto as NP-Al, além do corundum, produzem alumina hidratada. Por isso, além dos motivos destacados anteriormente, a formação da alumina hidratada pode ser correlacionada com a melhora nos ensaios de inflamabilidade.

## 5 CONCLUSÃO

O reaproveitamento de resíduos no geral é umas das áreas mais acesas na literatura científica. Neste trabalho concretamente, buscou-se sintetizar nanopartículas de hidróxido de alumínio a partir do resíduo de anodização de alumínio e em seguida avaliar as propriedades de retardância de chama. Por isso, com base neste estudo conclui-se que:

### (1) Síntese de nanopartículas de hidróxido alumínio

- a rota de síntese utilizada – precipitação em meio aquoso a baixa temperatura - foi possível transformar o resíduo de anodização de alumínio em nanopartículas de hidróxido de alumínio, na forma de baierita e boemita com morfologia filamentosa.

- os fatores concentração do hidróxido de sódio e temperatura influenciaram na morfologia e nas fases formadas. Modificando as condições reacionais, foi possível obter nanopartículas com uma cristalinidade de cerca de 44%, quase um aumento de mais 50% em relação ao resíduo de anodização de alumínio.

- obtenção de NP-Al em tamanho nanométrico, na ordem de 100 nm e 50 nm.

- quando as nanopartículas obtidas foram submetidos ao processo de calcinação produziram fases de alumina hidratada, o que não aconteceu com o RAA, mostrando desta forma o seu potencial como retardantes de chamas.

### (2) Ensaio mecânicos de tração

- no geral, a adição das nanopartículas de hidróxido de alumínio (1%, 3% e 5%) ao PEBDL não modificaram de forma significativa as propriedades mecânicas de tração. Contudo, o nanocompósito com 3% de hidróxido de alumínio obtido na condição 6 (NP-Al 6) apresentou um módulo de elasticidade médio elevado em relação ao polímero puro e os demais nanocompósitos.

### (3) Retardância de chama

- o PEBDL e os nanocompósitos em diferentes concentrações de PEBDL/RAA e PEBDL/NP-Al 1, PEBDL/NP-Al 2 e PEBDL/NP-Al 6 sofrem ignição seguida de uma queima autossustentada, não sendo classificados conforme a norma UL 94 VB.

- as nanopartículas quando adicionadas ao polímero foram eficientes em ensaios de retardância de chama (UL 94 HB) quando comparados com o resíduo de anodização. Este resultado sugere a partir da análise de DRX da nanopartícula de hidróxido de alumínio calcinado, mostrou a presença da fase de alumina hidratada.

- as nanopartículas NP-Al 2 e NP-Al 6, com 5% de teor inorgânico, proporcionou uma redução superior a 50% na velocidade taxa de queima linear, quando comparada ao PEBDL puro.

Desta forma, pode-se concluir que a hipótese inicialmente levantada neste estudo foi comprovada, pois as nanopartículas de hidróxido de alumínio aplicadas como aditivo retardante de chamas em materiais poliméricos e as propriedades mecânicas de tração demonstraram desempenho satisfatório para um estudo mais aprofundado com vista a aplicações futuras.

## REFERÊNCIAS

AHMED, I. M.; NAYL, A. A.; DAOUD, J. A. Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid. **J. Saudi Chem. Soc.**, v. 20, 2016. Supl. 280-285. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610312001706>. Acesso em: 25 mar. 2019.

ALVES, A. C. **Estudo da obtenção e caracterização de alumina  $\alpha$  nanoparticulada via síntese química e tratamento térmico convencional**. 2017. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Tecnologias Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017. Disponível em: <http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/05.19.19.24/doc/publicacao.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2019.

AQUINO, T. F. **Beneficiamento químico da bauxita de Santa Catarina**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/90151/248438.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 22 fev. 2019.

ARND, A. Avaliação das propriedades físico-químicas de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade e montmorilonita organofílica obtidos por extrusão. **Rev. Matéria**, v. 22, suppl. 1, p. 1-15, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rmat/v22s1/1517-7076-rmat-22-suppl-e11943.pdf>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004**: Resíduos sólidos: Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Alumínio brasileiro**: soluções para uma vida sustentável. São Paulo: ABAL, 2017.

BRASKEM. **Polietileno de Baixa Densidade ML 2400N**. 2010. Catálogo comercial. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos>. Acesso em: 12 jul 2019.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G.W. **Sol-gel Science**. San Diego: Academic Press, 1990.

CANAUD, C.; VISCONDE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades mecânicas e de inflamabilidade de composições de borracha EPDM carregadas com negro de fumo e hidróxido de alumínio. **Polímeros Cienc. Tec.** v. 11, n. 1, p. 35-40, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v11n1/v11n1a07.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2019.

CANEVAROLO JR. S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto para tecnólogos e engenheiros. 2 ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARVALHO, M. F. **Estudo de reaproveitamento dos resíduos da indústria de anodização do alumínio para fabricação de isolantes elétricos de alta tensão.** Recife: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010. Disponível em: [https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/5235/1/arquivo2258\\_1.pdf](https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/5235/1/arquivo2258_1.pdf). Acesso em: 15 jan. 2019.

CHEN, J-F; SHAO, L.; GUO, F.; WANG, X-M. Synthesis of nano- bers of aluminum hydroxide in novel rotating packed bed reactor. **Chemical Engine. Sci.**, v. 58, p. 569-575, 2003. Disponível em: <http://www.paper.edu.cn/scholar/showpdf/OUT2UN5IOTD0YxeQh>. Acesso em: 10 jul. 2019.

CHEN, P. C.; YANG, L. C. Optimization and Characterization of Nano Aluminum Trihydrate-Based Flame-Retardant Materials in the Rotating Packed Bed Reactor. **MSA**, v. 9, n. 13, p. 1036-1056, 2018. Disponível em: [https://www.scirp.org/pdf/MSA\\_2018122014554154.pdf](https://www.scirp.org/pdf/MSA_2018122014554154.pdf). Acesso em 10 jul. 2019.

COSTA, E. B. da. **Aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio na produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico.** Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2013. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/86465>. Acesso em: 21 dez. 2018.

COVACI, A.; HARRAD, S.; ABDALLAH, M. A.; ALI, N.; LEI, R. J.; HERZKE, D.; WIT, C.A. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behavior. **Environ. Int.**, v. 37, n. 2, p. 532-556, 2011.

DAIMATSU, K.; SUGIMOTO, H.; KATO, Y.; NAKANISHI, E.; INOMATA, K.; AMEKAWA, Y.; TAKEMURA, K. Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 92, n. 8, p. 1433-1438, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391007001711>. Acesso em: 15 mar. 2019.

DARRAGH, K. V. Aluminum compounds, *In*: OTHMER'S, K. **Encyclopedia of Technology**. 2 nd ed. New York: Wiley-Interscience. 1982. v. 2.

DASH, B.; DASA, B. R.; TRIPATHY, B. C.; BHATTACHARYA, E. M.; DASA, S. C. Acid dissolution of alumina from waste aluminium dross. **Hydrometallurgy**. v. 92, n. 1-2, p. 48-53, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X0800011X>. Acesso em: 15 mar. 2019.

DE PAOLI, M. A. **Principais tipos de aditivos para termoplásticos e suas funções:** retardante de chama. 2011. 28 *slids*. Disponível em: <https://docplayer.com.br/19242377-Prof-marco-a-de-paoli.html>. Acesso em: 23 jan. 2019.

DELGADO, L. G. **Obtención y caracterización de bohemita a partir de un residuo peligroso de la industria del aluminio**. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2008. Disponível em: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/6195/1/Bohemita.pdf>. Acesso em: 22 jul. 2019.

DENIGRES FILHO, R. W. N. **Síntese e evolução térmica de boemitas com diversas morfologias**. 2016. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-23082016-084343/publico/RicardoWilsonNastariDenigresFilhoCorr16.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2019.

DU, X.; WANG, Y.; SU, X.; LI, J. Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. **Adv. Powder Technol.**, v. 15, n. 1, p. 40-46, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591008005226>. Acesso em: 30 jan. 2019.

ELBASUNEY, S. Novel multi-component flame retardant system based on nanoscopic aluminium-trihydroxide (ATH). **Powder Technology.**, v. 305, p. 538-545, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591016307197>. Acesso em: 12 jul. 2019.

FÉLIX, T. **Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades antichamas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/93677/286259.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 30 jan. 2019.

FLORIANO, F. J. **Valorização dos resíduos do processo de anodização do alumínio e cinza de casca de arroz por meio da obtenção de Zeólitas**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/128873/330264.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 25 mar. 2019.

FRIPIAT, J. J.; BOSMANS, H.; ROUXHET, P. G. Proton mobility in solids I: Hydrogenic vibration modes and proton delocalization in boehmite. **J. Phys. Chem.**, v. 71, n. 4, p. 1097-1111, 1967.

FROST, K.; KAMINSKI, D.; KIRWAN, G.; LASCARIS, E.; SHANKS, R. Crystallinity and Structure of Starch Using Wide Angle X-ray Scattering. **Carbohydr. Polym.**, v. 78, n. 3, p. 543-548, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709002963>. Acesso em: 22 mar. 2019.

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros Ciên. Tecnol.**, São Carlos, v. 8, n. 1, p. 24-38, jan./mar., 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v8n1/8326.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2019.

GOLD, C. **UL-94: Tests for flammability of plastic materials for parts in devices and Appliances**. Washington: Tech notes, 2006.

GOMES, V. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio**. 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/101998/211274.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 15 jan. 2019.

GONÇALVES, J. F. **Rejeito industrial da fabricação da alumina: estudos de adsorção e reciclagem**. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 2003.

GRANDINI, J. A. Contramarco & Companhia. **Anobril**. V. 1, n. 11, p. 28-33, 2004. Disponível em: <http://www.anobril.com.br>. Acesso em: 10 mar. 2019.

HARPER, C. A. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites**. New York: McGraw-Hill, 2004.

HORROCKS, R. A.; PRICE, D. **Fire Retardant Materials**. Bolton: Crc Press, 2000.

HUDSON, L. K.; MISRA, C.; WEFERS, K. **Ullmann's Encyclopedia: Industrial Inorganic Chemicals and Products**. Weinheim: Willey-VCH, 1998.

HUMMEL, D. O. **Atlas of Polymer and Plastics Analysis**. 3rd ed., New Jersey: VCH Publishing, 1996.

KARGER-KOCSIS, J.; LENDVAI, L. Nanocompósitos de polímero/boehmite: uma revisão. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 135, n. 24, p. 2-31, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.45573>. Acesso em: 20 jul. 2018.

KHAZAEI, A.; NAZARI, S.; KARIMI, G. H.; GHADERI, E.; MANSOURI, K. H.; MORADIAN; 1 Z. BAGHERPOR 2 S. NAZARI 3. Synthesis and Characterization of  $\gamma$ -Alumina Porous Nanoparticles from Sodium Aluminate Liquor with Two Different Surfactants. **Int. J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 12, n. 4, p. 207-214, 2016. Disponível em: [http://www.ijnnonline.net/article\\_22929\\_c92605328940e2eb42eba4f717184cd3.pdf](http://www.ijnnonline.net/article_22929_c92605328940e2eb42eba4f717184cd3.pdf)

KNISS, C. T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/102317>. Acesso em: 10 mar. 2019.

LAOUTID, F.; L. BONNAUD,; ALEXANDRE, M.; LOPEZ-CUESTA, J-M; DUBOIS, P. Mostre mais New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, v. 63, n. 3, p.100-125, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X08000892>. Acesso em: 10 mar. 2019.

LE BRAS, M.; WILKIE, C. A.; BOURBIGOT, S. Fire retardancy of polymers: new applications of mineral fillers. Cambridge, UK: Athenaem Press, 2005.

LEITE, A. L. S. P. **Síntese de pigmentos inorgânicos azuis com base em lama de anodização de alumínio**. 2008. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008. Disponível em: <https://ria.ua.pt/bitstream/10773/2256/1/2008001530.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2019.

LOUAER, S.; WANG, Y.; GUO, L. Fast Synthesis and Size Control of Gibbsite Nanoplatelets, Their Pseudomorphic Dehydroxylation, and Efficient Dye Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 5, n. 19, p. 1-7, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am402677v>. Acesso em: 20 jul. 2019

MAHINROOSTA, M.; ALLAHVERDI, A. A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross. *J. Clean Prod.*, v. 179, n. 1, p. 93-102, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618300878>. Acesso em: 15 mar. 2019.

MARQUES, D. V.; BARCELOS, R. L.; PARMA, G. O. C.; GIROTTO, E.; CRUZ JÚNIOR, A.; PEREIRA, N. C.; MAGNAGO, R. F. Show more. Recycled polyethylene terephthalate and aluminum anodizing sludge-based boards with flame resistance. *J. Waste Manag.* V. 92, n. 1, p. 1-14, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X19303058>. Acesso em: 22 jul. 2019.

MARTINS, F. M. **Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais minerais do Estado do Paraná**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/6456/pdf>. Acesso em: 15 mar. 2019.

MARTINS, J. C.; POLLA, M. B.; MARTINELLO, K.; PIZZOLO, J. P.; DOMINGUINI, L.; FIORI, M. A. Síntese e caracterização de nanocompostos de hidróxido de magnésio e de alumínio. *Rev. Técnico Científica (IFSC)*, v. 3, n. 1, p. 277-283, 2012. Disponível em: <http://periodicos.ifsc.edu.br/index.php/rtc/article/view/722/479>. Acesso em: 30 jan. 2019.

MASSON, T. J.; MIRANDA, L. F.; AGNELLI, J. A. M. **Plástico Industrial**. p. 110-121, 2003.

MILLER J. C.; SERRATO, R.; REPRESAS-CARDENAS, J. M.; KUNDAHL, G. **The Handbook of Nanotechnology: Business, Policy, and Intellectual Property Law**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

MISHRA, D.; ANAND, S.; PANDA, R. K.; DAS, R. P. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites. **Mater. Lett.**, v. 42, n. 1-2, p. 38-45, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X99001561>. Acesso em: 15 mar. 2019.

MOMBACH, V. L. **Incorporação do vidro de lâmpadas fluorescentes na produção de fritas cerâmicas**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/89824>. Acesso em: 15 mar. 2019.

MORAES, G. G. **Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.

MORAES, G. G.; RODRIGUES NETO, J. B. R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N.; OLIVEIRA, B. G.; OLIVEIRA, T. M. N. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio. **Quím. Nova**, v. 35, n. 1, p. 143-148, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n1/v35n1a26.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2019.

MOREIRA, J. C. G.; CUNHA, A. L.; NORONHA, R. T. T.; AGNELLI, J. A. M. **Compostos de polipropileno com alumina trihidratada (ATH): influências de tratamentos superficiais da ATH nas propriedades reológicas, mecânicas, estruturais e de inflamabilidade**. São Paulo: Congresso Brasileiro de Polímeros, 1991.

MORGAN, A. B. The Future of Flame Retardant Polymers: Unmet Needs and Likely New Approaches. **J. Polym. Rev.**, v. 59, n. 1, p. 25-54, 2018. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2018.1454948>. Acesso em: 22 jul. 2019.

MORTERRA, C.; EMANUEL, C.; CERRATO, G.; MAGNACCA, G. Infrared Study of some Surface Properties of Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH). **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 88, n. 3, p. 339-348, 1992.

MOURITZ, A. P.; GIBSON, A. G. **Fire properties of polymer composite materials**. Ontario (Canadá): Springer, 2006.

NOGUEIRA, C. L.; MARLET, J. M. F.; RESENDE, M. C. Processo de obtenção de pré-impregnados poliméricos termoplásticos via moldagem por compressão a quente. **Polímeros Ciên. Tecnol.**, v. 9, n. 3, p. 18-27, 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v9n3/6166.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2019.

NUNES, E. C. **Caracterização físico-química do amido e cultura de células e tecidos vegetais como ferramentas biotecnológicas à seleção e conservação de germoplasma de mandioca de mesa (*Manihot Esculenta Crantz*)**. 2013. Tese (Doutorado em Biotecnologia e Biociências) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/123066>. Acesso em: 30 mar. 2019.

PEREIRA, F. R. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2006. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10773/4909>. Acesso em: 30 mar. 2019.

QIN, Z.; LI, D.; LI, Q.; YANG, R. Effect of nano-aluminum hydroxide on mechanical properties, flame retardancy and combustion behavior of intumescent flameretarded polypropylene. **Mater. Design**, v. 85, p. 988-985, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127515305852>. Acesso em: 22 jul. 2019.

RABELLO, M. **Aditivção de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RAUPPE-PEREIRA, F. R. BALL, R. J.; ROCHA, J.; LABRICHA, J. A.; ALLEN, G. C. New waste based clinkers: Belite and lime formulations. **Cem. Concr. Res.**, v. 38, n. 4, p. 511-521, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607002918>. Acesso em: 30 mar. 2019.

REIS, M. N. **Processo de produção e uso do alumínio na construção civil: contribuição à especificação técnica das esquadrias de alumínio**. 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia da Arquitetura) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/16/16132/tde-29112010-101045/pt-br.php>. Acesso em: 31 mar. 2019.

RIBEIRO, L. M.; LADCHUMANANADASIVAN, R.; GALVÃO, A. O.; BELARMINO, D. D. Flamabilidade e Retardância de Chama do Compósito: Poliéster Insaturado Reforçado com Fibra de Abacaxi (PALF). **HOLOS**, v. 29, n. 1. 115-126, 2013. Disponível em: [www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/download/932/645](http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/download/932/645). Acesso em: 31 mar. 2019.

ROCHA, G. A **Síntese e caracterização de hidróxidos de alumínio com duas dimensões nanométricas (morfologia fibrilar) ou com uma dimensão nanométrica (morfologia de placas/lâminas)**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-26062014-160610/publico/Tese\\_Gisele\\_de\\_Araujo\\_Rocha.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-26062014-160610/publico/Tese_Gisele_de_Araujo_Rocha.pdf). Acesso em: 10 fev. 2019.

RUSSELL, J. D.; FARMER, V. C.; LEWIS, D. G. Lattice vibrations of boehmite (T-AIOOH): evidence for a rather than a space group. **Spectrochim. Acta A.**, 34, n. 12, p. 1151-1153, 1978. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0584853978800737>. Acesso em: 31 mar. 2019.

SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; VILLAMIZAR, F. A. Y.; SABINO NETO, A. C. Influência do Desempenho Térmico de Moldes Fabricados com Compósito Epóxi/Alumínio nas Propriedades de PP Moldado por Injeção. **Polímeros Ciên. Tecnol.**, v. 18, n. 3, p. 262-269, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v18n3/13.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2019.

SARTOR, M. N. Caracterização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/88583>. Acesso em: 10 fev. 2019.

SHAOYUN, F.; SUN, Z.; HUANG, P.; LI, Y.; HU, N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. **Nano Materials Sci.**, v. 1, n. 1, p. 2-30, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589965119300066>. Acesso em: 22 jul. 2019.

SILVA R. A.; DINIZ, C. F.; VIANA, M. M.; ABREU, S. L.; SOUZA, T. G. F.; MOHALLEM, N. D. S. Preparation of Thin Films Using Freeze Drier Alumina. **Braz. J. Phys.**, v. 39, n. 1, p. 236-238, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/bjp/v39n1a/a19v391a.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2019.

SILVA, P. F. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: UFMG, 1981.

TETTENHORST, R; HOFMANN, D.A. Crystal chemistry of boehmite. **Clays Clay Min.**, v. 28, n. 5, p. 373-380, 1980. Disponível em: <http://www.clays.org/journal/archive/volume%2028/28-5-373.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2019.

VAN DER MAREL, H. W.; BEUTELSPACHER H. **Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures**. Amsterdam: Elsevier, 1974.

VEEN, I. V. D.; BOER, J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. **Chemosphere**, n. 88, v. 10, p. 1119-1153, 2012.

VOGEL, A. **Química analítica qualitativa**. 5 ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WANG, K.; HU, J.; YE, L.; ZENG, H. Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites. **Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.**, v. 34, n. 12, p. 1199-1205, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X03002586>. Acesso em: 12 mar. 2019.

WANG, B.; SHENG, H.; SHI, Y.; HU, W.; HONG, N.; ZENG, W.; GE, H.; HU, X.; CANÇÃO, L.; HU, Y. Recent advances for microencapsulation of flame retardant. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 113, n. 3, p. 96-109, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X03002586>. Acesso em: 12 mar. 2019.

WANG, L-S; WANG, X-L; YAN, G-L. Synthesis, characterisation and flame retardance behaviour of poly(ethylene terephthalate) copolymer containing triaryl phosphine oxide. **Polym Degrad Stabil**, v. 69, n. 1, 127-130, 2000.

YAMAGATA, C. **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema ZrO<sub>2</sub> – MgO – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências da Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Chieko%20Yamagata\\_D.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Chieko%20Yamagata_D.pdf). Acesso em: 21 fev. 2019.

YANG, J.; FROST, R. L. **Synthesis and Characterization of Boehmite Nanofibers**. Research Letters in Inorganic Chemistry. 2008. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijic/2008/602198/>. Acesso em: 21 fev. 2019.

YANG, S.; WANG, J.; HUO, S.; CHENG, L.; WANG, M. Preparation and flame retardancy of an intumescent flame-retardant epoxy resin system constructed by multiple flame-retardant compositions containing phosphorus and nitrogen heterocycle. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 119, n. 9, p. 251-259, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391015300082>. Acesso em: 15 mar. 2019.

ZHANG, X.; GUO, F.; CHEN, J.; WANG, G.; LIU, H. Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinyl acetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 87, n. 3, p. 411-418, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004003076>. Acesso em: 12 mar. 2019.