

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RENATO FACCHINI

Adição de alumina tri-hidratada como retardante de chama em compósitos de  
polimetacrilato de metila/celulose nanofibrilada (PMMA/NFC)

São Carlos

2023



RENATO FACCHINI

Adição de alumina tri-hidratada como retardante de chama em compósitos de  
polimetacrilato de metila/celulose nanofibrilada (PMMA/NFC)

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de materiais e manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP  
com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

F137a                      Facchini, Renato  
                              Adição de alumina tri-hidratada como retardante de  
                              chama em compósitos de matriz polimérica com  
                              nanofibras de celulose / Renato Facchini; orientador  
                              Antônio José Felix Carvalho. São Carlos, 2023.

                              Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e  
                              Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da  
                              Universidade de São Paulo, 2023.

                              1. Nanocompósito. 2. Retardante de chama. 3.  
                              Alumina tri-hidratada. 4. Nanofibra de Celulose. 5.  
                              PMMA. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

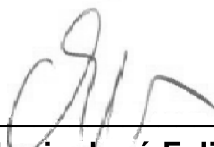


## FOLHA DE APROVAÇÃO

|   |
|---|
| <b>Candidato / Student:</b> Renato Facchini   |
| <b>Título do TCC / Title:</b> Adição de alumina tri-hidratada como retardante de chama em compósitos de polimetacrilato de metila/celulose nanofibrilada (PMMA/NFC) |
| <b>Data de defesa / Date:</b> 11/07/2023  |

| <b>Comissão Julgadora / Examining committee</b>       | <b>Resultado / Result</b> |
|---|---------------------------|
| Professor Antonio José Felix de Carvalho (orientador) | Aprovado                  |
| Instituição / Affiliation: EESC - SMM                 |                           |
| Professor Valmor Roberto Mastelaro                    | Aprovado                  |
| Instituição / Affiliation: IFSC - IFSC                |                           |
| Doutora Emanoele Maria Santos Chiromito               | Aprovado                  |
| Instituição / Affiliation: EESC - SMM                 |                           |

Presidente da Banca / Chair of the Examining Committee



Professor Antonio José Felix de Carvalho



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer à minha família, que esteve sempre ao meu lado, me apoiando em todas as etapas dessa caminhada acadêmica. O amor, a paciência e a compreensão de vocês me deram força e motivação para superar os desafios e alcançar meus objetivos. Vocês são a minha base e fonte de inspiração.

Aos meus amigos, que estiveram presentes durante todo o percurso, compartilhando momentos de estudo e me dando o apoio necessário para enfrentar as dificuldades. Vocês foram verdadeiros companheiros, e sou grato por cada palavra encorajadora, risada compartilhada e abraço de conforto. Com vocês, a jornada foi muito mais leve e divertida.

Um agradecimento especial ao professor Toni, que me orientou e me ajudou a desenvolver este trabalho. Sua experiência e conhecimento foram muito importantes para melhorar minha pesquisa e elevar o nível do projeto. Agradeço pela sua paciência, disponibilidade em esclarecer minhas dúvidas e pela confiança em mim.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho. Aos professores e funcionários da instituição, obrigado pelo suporte e pelos recursos disponibilizados. E também a todos os participantes e colaboradores que gentilmente compartilharam seus conhecimentos e experiências.



## RESUMO

FACCHINI, R. **Adição de alumina tri-hidratada como retardante de chama em compósitos de matriz polimérica com nanofibras de celulose**, 2023, 59p.

Monografia – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Neste trabalho foram produzidos painéis rígidos de um nanocompósito de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e nanofibras de celulose (NFC) com adição de alumina tri-hidratada (ATH) para obtenção de um material que possua elevado teor de celulose, mas que ao mesmo tempo seja resistente à propagação de chama. Os painéis foram obtidos pelo método de “co-precipitação”, desenvolvido previamente no grupo de estudos. Nele, uma suspensão das nanofibras em meio aquoso e alumina tri-hidratada em pó são adicionadas a uma emulsão de PMMA, que então é homogeneizada e precipitada pela adição de uma solução de alúmen de potássio. As concentrações de ATH variaram de 10 a 30% para verificação da efetividade de sua adição ao compósito. Foram realizados ensaios de tração, flexão, absorção de água e de flamabilidade para caracterização dos painéis sob aspectos mecânicos, físicos e quanto à retenção da propagação de chama. Foi observada uma melhora considerável na resistência à propagação da chama. Em relação às propriedades mecânicas o aumento nos teores de alumina provocou um aumento de resistência à flexão e módulo de elasticidade, enquanto a redução de PMMA prejudicou a trabalhabilidade do material.

Palavras-chave: Nanocompósito; propagação de chama; retardante de chama; alumina tri-hidratada; nanofibra de celulose.



## ABSTRACT

FACCHINI, R. **Addition of tri-hydrated alumina as a flame retardant filler in polymer matrix composites with cellulose nanofibers**, 2023, 59p. Monografia – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

In this work, rigid panels of a nanocomposite of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and cellulose nanofibers (CNF) with the addition of tri-hydrated alumina (ATH) were produced to obtain a material that has a high cellulose content, but at the same time is resistant to flame propagation. The panels were obtained by the "co-precipitation" method, previously developed in the research group. In this method, a suspension of nanofibers in aqueous medium and tri-hydrated alumina powder are added to a PMMA emulsion, which is then homogenized and precipitated by the addition of a potassium alum solution. The ATH concentrations ranged from 10 to 30% to verify the effectiveness of its addition to the composite. Tensile, flexural, water absorption, and flammability tests were performed to characterize the panels under mechanical, physical, and flame propagation retention aspects. A considerable improvement in resistance to flame propagation was observed. Regarding the mechanical properties, bigger amounts of alumina caused an increase in flexural strength and modulus of elasticity, while a PMMA reduction impaired the workability of the material.

Keywords: Nanocomposite. Flame Retardant. Alumina Trihydrate. Cellulose Nanofibers. PMMA.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Tijolos de adobe.....   | 20 |
| Figura 2 – Estrutura de aeronave feita em fibra de carbono.....  | 21 |
| Figura 3 – Diagramas esquemáticos dos tipos de nanocargas.....   | 23 |
| Figura 4 – Estrutura vegetal em diferentes escalas.....  | 25 |
| Figura 5 – Estrutura molecular da celobiose, monômero da celulose.....   | 26 |
| Figura 6 – Monômero metacrilato de metila.....   | 27 |
| Figura 7 – triângulo do fogo.....  | 31 |
| Figura 8 – Etapa de homogeneização com Ultra-turrax.....   | 36 |
| Figura 9 – Etapa de mistura do agente precipitador com agitador mecânico.....  | 36 |
| Figura 10 – Material decantado após 24h de precipitação.....   | 37 |
| Figura 11 – Conjunto para filtração do material precipitado.....   | 37 |
| Figura 12 – Corpos de prova cortados com molde e prensa a quente.....  | 38 |
| Figura 13 – Equipamento Instron 5969 Universal Material Testing Machine com garras para ensaio de tração com célula de carga.....                                  | 39 |
| Figura 14 – corpo de prova para ensaio de flamabilidade com marcações para avaliar o avanço da chama.....  | 40 |
| Figura 15 – Equipamento Instron 5969 Universal Material Testing Machine com garras para ensaio de flexão com célula de carga.....                                  | 41 |
| Figura 16 – Amostras em imersão e pesagem de amostra.....  | 41 |
| Figura 17 – Gráficos de tensão versus deformação dos corpos de prova testados no ensaio de tração.....   | 44 |
| Figura 18 – Gráfico de tensão versus deformação comparando painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) com os de maior concentração relativa de NFC (azul) ..... | 45 |
| Figura 19 – Módulo de elasticidade com desvio padrão para painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) e com maior concentração de NFC (azul) .....               | 46 |
| Figura 20 – Tensão de ruptura com desvio padrão para painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) e com maior concentração de NFC (azul) .....                    | 47 |
| Figura 21 – Alongamento de ruptura com desvio padrão para painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) e com maior concentração de NFC (azul) .....               | 47 |
| Figura 22 – Corpos de prova dos painéis de 1 a 11, 30 segundos após aplicação da chama.....  | 50 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 23 – Comparação dos danos dos corpos de prova submetidos a ensaio de flamabilidade.....  | 51 |
| Figura 24 – Gráfico de resistência à flexão versus deformação para amostras dos painéis 1, 8 e 10.....  | 52 |
| Figura 25 – Absorção de água (%) em função do tempo (h) para painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) e com maior concentração de NFC (azul) ..... | 53 |
| Figura 26 – Absorção de água (%) para painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) e com maior concentração de NFC (azul) .....                        | 54 |
| Figura 27 – amostra do painel 10 com fissura.....   | 54 |



## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Propriedades físicas e mecânicas do PMMA.....                   | 27 |
| Tabela 2 – formulações dos painéis a serem produzidos no estudo.....       | 35 |
| Tabela 3 – massa de cada material utilizado na fabricação dos painéis..... | 42 |
| Tabela 4 – Propriedades mecânicas dos painéis sob ensaio de tração.....    | 46 |
| Tabela 5 – resultados obtidos dos ensaios de flamabilidade.....            | 48 |
| Tabela 6 – Propriedades mecânicas dos painéis sob ensaio de flexão.....    | 53 |



## Sumário

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 1.     | Introdução e Fundamentação Teórica                                  | 19 |
| 1.1.   | Compósitos  | 19 |
| 1.2.   | Nanotecnologia e nanocompósitos                                     | 21 |
| 1.3.   | Nanofibras de celulose (NFC)  | 25 |
| 1.4.   | Poli(metacrilato de metila) (PMMA)                                  | 27 |
| 1.5.   | Métodos de dispersão e preparação                                   | 28 |
| 1.6.   | Materiais retardantes de chama                                      | 30 |
| 1.6.1. | Alumina tri-hidratada   | 31 |
| 2.     | Objetivos   | 33 |
| 3.     | Materiais e Métodos   | 34 |
| 3.1.   | Preparação da nanoemulsão de PMMA                                   | 34 |
| 3.2.   | Preparação dos painéis de NFC e PMMA pelo método de co-precipitação | 34 |
| 3.3.   | Caracterização dos painéis  | 39 |
| 3.3.1. | Ensaio de tração  | 39 |
| 3.3.2. | Ensaio de flamabilidade   | 39 |
| 3.3.3. | Ensaio de flexão  | 40 |
| 3.3.4. | Ensaio de absorção de água  | 41 |
| 4.     | Resultados e discussões   | 42 |
| 4.1.   | Preparação dos painéis e corpos de prova                            | 42 |
| 4.2.   | Ensaio de tração  | 43 |
| 4.3.   | Ensaio de flamabilidade   | 48 |
| 4.4.   | Ensaio de flexão  | 52 |
| 4.5.   | Absorção de água  | 53 |
| 5.     | Conclusão   | 55 |
| 6.     | Revisão bibliográfica   | 57 |



# 1. Introdução e Fundamentação Teórica

## 1.1. Compósitos

Os compósitos são materiais formados por dois ou mais componentes, sendo eles divididos em fase contínua e fase dispersa. A fase contínua, também conhecida como matriz, mantém a coesão do material como um todo, transfere esforços para a fase dispersa e também a protege de intempéries. A fase dispersa, por sua vez, suporta os esforços mecânicos que incidem no material e, por isso, tendem a possuir maiores módulos elásticos, rigidez e tenacidade. A interface entre as fases é bem definida e o material de reforço ou fase dispersa não se altera durante sua incorporação na matriz (CALLISTER, 2016).

Os materiais compósitos podem ser encontrados na natureza e a milênios são utilizados pelos seres humanos pelas suas características físicas, químicas e mecânicas, sendo assim bons aliados na construção de ferramentas e outros utensílios.

A madeira é o primeiro material compósito natural que nos vem à mente. Se trata de um material à base de fibras de celulose, lignina e outras substâncias. A celulose é responsável pela resistência à tração e rigidez, enquanto a lignina fornece a resistência à compressão e proteção contra insetos e fungos (USDA, 2010). Conchas marinhas há tempos são utilizadas pela sua aparência e resistência térmica, são feitas de um compósito de carbonato de cálcio e proteínas. O carbonato de cálcio fornece a rigidez e resistência à compressão, enquanto as proteínas atuam como um adesivo para manter os cristais de carbonato de cálcio juntos. (PHILPOT, 2012). A seda é usada há mais de 5500 anos para a confecção de tecidos, característicos por sua leveza e maciez. Esta, se trata de um compósito natural de proteínas fibrosas e amorfas. A fibra de seda é responsável pela resistência à tração, enquanto a matriz de proteína amorfa fornece flexibilidade e resistência à fratura (VOLLRATH, 2014).

Com o tempo, os seres humanos passaram a desenvolver materiais compósitos a fim de aliar características desejáveis de materiais distintos, obtendo assim melhores propriedades no produto final. Um dos primeiros usos deste tipo de material foi a fabricação de tijolos de Adobe pelos egípcios por volta dos anos 2000 A.C. (SANTOS, 2019). O uso de palha trançada misturada com argila para fazer tijolos

aumentava a resistência e a durabilidade das construções. Outro exemplo são as lanças e flechas com pontas de pedra, ossos ou madeira. Esses materiais compostos primitivos eram produzidos por meio de técnicas de entrelaçamento, trançamento e colagem de diferentes materiais.



Figura 1 – Tijolos de adobe. (ADNORMAS, 2020).

Foi só no século XX que a tecnologia de materiais compósitos deu um salto significativo, com o desenvolvimento de novos materiais sintéticos. Durante a Segunda Guerra Mundial, os materiais compósitos se tornaram vitais para a indústria aeronáutica, com o desenvolvimento de estruturas de aeronaves mais leves e resistentes (GODARA, 2021). Foi nessa época que as primeiras fibras sintéticas, como a fibra de vidro, foram combinadas com resinas sintéticas para produzir materiais compósitos mais resistentes e leves. As fibras de vidro, carbono e kevlar são as mais utilizadas atualmente e possuem propriedades mecânicas muito desejáveis, ao passo que têm um custo bastante elevado.



Figura 2 – Estrutura de aeronave feita em fibra de carbono. (LOCKHEED MARTIN, 2011)

Mesmo com o advento dos materiais sintéticos, as fibras de origem natural nunca deixaram de ser utilizadas. Materiais como celulose, sisal, juta e bambu são abundantes, de baixa densidade e geram menos impacto ao meio ambiente, também estando em linha com a tendência global de se optar por soluções sustentáveis e recursos ecológicos. (DUFRESNE, 2013)

O desempenho de um compósito está altamente ligado à interface fibra-matriz. Quanto maior a área de contato entre as duas partes, mais homogênea é a distribuição dos esforços externos na fibra e mais forte é a adesão dos componentes. Para aumentar a área de contato de uma certa quantia de material, é necessário reduzir o tamanho das cargas de forma que novas superfícies fiquem expostas à matriz. Após o desenvolvimento das fibras de vidro e carbono, o avanço das técnicas de manufatura tornou possível a fabricação de materiais com dimensões de escala nanométrica. Denominados “nanomateriais”, essa nova classe permitiu pesquisas inovadoras no ramo dos compósitos.

## 1.2. Nanotecnologia e nanocompósitos

Considerado um dos precursores da Nanotecnologia, o pesquisador norte americano Richard P. Feynman em 29 de dezembro de 1959 deu uma palestra que mais tarde se tornaria um artigo científico clássico do século XX intitulado “There’s plenty of room at the bottom” cuja tradução seria “há ainda muito espaço a ser explorado” em alusão à escala nanométrica muito pouco explorada naquele período.

Somente a partir dos anos 80 quando o microscópio de tunelamento foi inventado na Suíça, a escala nanométrica ficou muito mais acessível aos pesquisadores, mostrando o potencial que poderia ser explorado no decorrer dos próximos anos, algumas invenções relacionadas a fabricação de nano-objetos começaram a chamar a atenção mas sem muita relevância, sendo em 1988 quando o primeiro nanocompósito de polímero com camadas de silicato foi oficialmente utilizado pela empresa Toyota Company na produção de seus novos modelos de carro. (BASTOS, 2006) O grande salto tecnológico na área de nanotecnologia se deu realmente a partir do ano 2000 onde diversos países começaram a fomentar a criação de grupos de estudos relacionadas à esta área, destinando consideráveis recursos financeiros (KARAK, 2018).

A nanotecnologia como conhecemos atualmente pode ser definida como um conjunto de técnicas capaz de fabricar objetos nanoestruturados a partir da manipulação de nanopartículas, fazendo com que o material utilizado possua excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (MANDAL, 2020). O avanço da nanotecnologia está intimamente relacionado à utilização dos nanocompósitos, isso porque com os avanços nos estudos e técnicas nanométricas foi possível vislumbrar um campo ainda muito fértil para desenvolvimento em materiais. Ao se pensar na classe de compósitos, a troca das fibras de tamanho macromolecular como fibra de vidro, aramida ou carbono por elementos nanométricos permitiu observar uma potencialização de certas propriedades, abrindo novos horizontes para o estudo desta área.

Os nanocompósitos poliméricos são compósitos cuja fase contínua (matriz) é constituída por um material polimérico de natureza termofixa ou termoplástica e de fase dispersa (partículas) podendo ser de natureza cerâmica, metálica ou mesmo polimérica que apresentam ao menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm. A divisão entre os tipos de nanocompósitos se dá pelas dimensões da fase dispersa, sendo relacionada às medidas em cada direção cartesiana de sua estrutura, da seguinte maneira (SHAOYUN, 2019):

- Nanocompósito tipo 1: O nanoconstituente possui apenas uma de suas dimensões na faixa nanométrica, sendo que as outras se encontram na faixa micrométrica. São caracterizadas por estruturas 2D como folhas ou placas de

material. Dentre os exemplos desta classe temos placas de grafeno (BROWNSON, 2010).

- Nanocompósito tipo 2: O nanoconstituente é “unidimensional”, ou seja, duas das dimensões estão em escala nanométrica enquanto uma se encontra em escala micrométrica. Estas são estruturas tipicamente tubulares ou cilíndricas, como nanotubos (ZHANG, 2015) e nanofibras, que são muito bons para a melhora das propriedades mecânicas do polímero.
- Nanocompósito tipo 3: O nanoconstituente é “zero-dimensional”, ou seja, todas as suas dimensões cartesianas se encontram na faixa nanométrica. Possuem estruturas do tipo partícula, como nanoesferas de carbono.

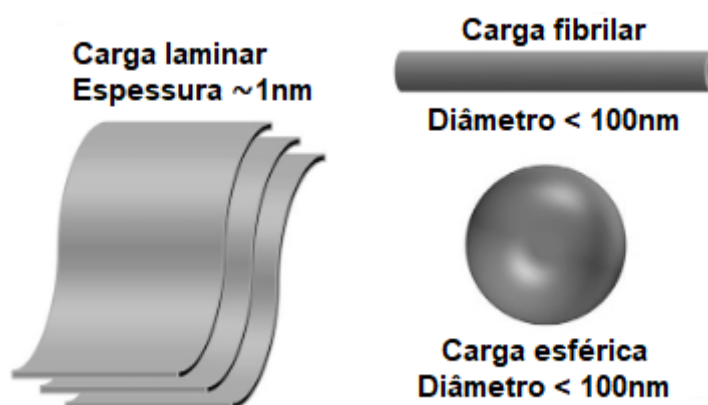


Figura 3 – Diagramas esquemáticos dos tipos de nanocargas. Adaptado de SHAOYUN, 2019

É comum observar uma maior utilização da matriz de origem polimérica do que uma matriz cerâmica ou mesmo metálica, isso porque em comparação com os outros dois, a matriz polimérica possui vantagens como facilidade de processamento bem como um custo menor. Vale ressaltar que a escolha da matriz perpassa pela análise crítica da situação que o nanocompósito vai ser exposto, dos esforços que nele serão transmitidos, temperatura de utilização e também do requisito custo/benefício que de maneira geral a matriz polimérica consegue abranger uma grande quantidade de situações.

A utilização dos nanocompósitos, assim como dos compósitos convencionais, oferece vantagens em relação aos polímeros em sua forma pura. Os polímeros em

geral apresentam pouca resistência à tração e à fadiga e um módulo elástico relativamente baixo (quando comparado a metais e cerâmicas), principalmente quando se trata de polímeros termoplásticos, por possuírem ligações intermoleculares fracas (Forças de Van der Waals). Em contraponto, as fases dispersas possuem bons valores de módulo elástico, tenacidade e um peso relativamente baixo. Apesar de terem boas propriedades, como as citadas acima, é impossível construir uma peça unicamente a partir de fibras ou partículas. Sendo assim, os materiais compósitos unem o que há de melhor em seus componentes: as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas da fase dispersa e a capacidade de adesão e deformação elástica da matriz (PONNAMMA, 2016).

Nos nanocompósitos ocorre o efeito conhecido como “interfase”, que consiste em uma camada situada nas bordas das nanopartículas, onde ocorrerá de fato a interação entre carga e matriz. Devido à grande área de contato das nanopartículas e seu alto índice de dispersão, esta interfase pode compor a maior parte do compósito final (PONNAMMA, 2016). Esta maior interação, por sua vez, propicia a obtenção de compósitos com maiores resistência à tração, módulo elástico e tenacidade, uma vez que as propriedades mecânicas das partículas serão difundidas ao material como um todo com maior eficiência.

Em relação aos compósitos convencionais, temos que os compostos por elementos nanométricos apresentam algumas vantagens. Como exemplo, podemos citar as propriedades mecânicas em compósitos com carbono. O objetivo desta utilização é aumentar o módulo elástico e a resistência à fratura do material final através das fortes ligações covalentes entre as camadas aromáticas da estrutura do carbono. Porém, com a utilização de fibras de carbono tradicionais, apenas de 3 a 4% da resistência teórica do carbono é utilizada. A falta de ligações entre as camadas de carbono na fibra impede o material de atingir o seu máximo potencial.

A distribuição das estruturas nos nanocompósitos com camadas de grafeno permite uma interação muito mais efetiva da estrutura com o polímero e, assim, suas propriedades inerentes, tais como módulo elástico e tenacidade, podem ser melhor aproveitadas (GAO, 2004).

Um dos maiores desafios na manufatura destes nanocompósitos é a preservação da dispersão das fibras na matriz. Isto ocorre porque a diferença de polaridade que pode existir entre os componentes é um fator que induz a formação de aglomerados da fase dispersa. Assim como nos compósitos convencionais, os



nanocompósitos podem levar componentes de origem natural ou sintética. As cargas naturais mais comumente usadas em nanocompósitos são a celulose, a lignina, o amido, a quitina e a queratina. Essas cargas são atraentes como reforços em nanocompósitos devido às suas propriedades mecânicas, baixa densidade, baixo custo e disponibilidade abundante (LA MANTIA, 2010). Além disso, essas fibras são renováveis e biodegradáveis, o que as torna uma opção mais sustentável em comparação com as cargas sintéticas.

As nanofibras de celulose, como será abordado mais detalhadamente, são polares e hidrofílicas, em função de sua natureza química. Em contrapartida, a maioria das resinas e matrizes utilizadas no desenvolvimento dos materiais compósitos são hidrofóbicas, devido ao caráter apolar das longas cadeias poliméricas. Para evitar este contratempo, existem alguns métodos de dispersão de fibras em matrizes poliméricas que são eficazes e mantêm a integridade das fibras (MOHAMED, N et al, 2016).

### 1.3. Nanofibras de celulose (NFC)

Como citado anteriormente, a madeira é um material compósito encontrado naturalmente, na qual as fibras de celulose são permeadas por uma matriz amorfa de hemicelulose, lignina, ceras e outros elementos encontrados nos vegetais. Apesar de apresentar uma elevada resistência mecânica, é relativamente leve e flexível. Ao se observar uma árvore, uma escala de milímetros permite observar os anéis de crescimento, de micrômetros permite observar a estrutura das paredes celulares, de alguns nanômetros permite observar as microfibrilas de celulose dispostas em uma matriz de hemicelulose e lignina e de nanômetros permite observar as nanofibras de celulose. A figura 4 ilustra as escalas de observação:

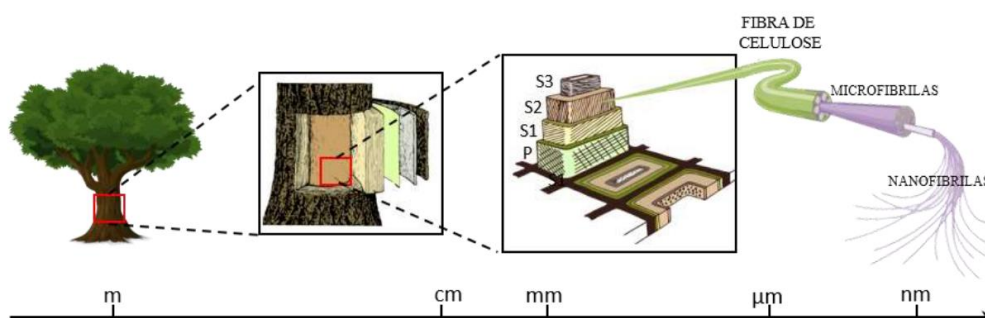


Figura 4 – Estrutura vegetal em diferentes escalas. (CHIROMITO, 2016).

A celulose é um polissacarídeo estrutural, encontrada principalmente nas plantas e abundante na natureza. Devido à sua estrutura e disposição nas plantas, é responsável por conferir resistência mecânica e dar suporte às estruturas celulares (DUFRESNE, 2013). A demanda global pela utilização de materiais de fontes renováveis incentiva pesquisas para que a celulose passe a ser utilizada para fins industriais, uma vez que se trata de um material renovável, biodegradável e atóxico, além de ser o polímero mais abundante no planeta.

A celulose é uma cadeia linear e tem conformação plana semelhante a uma fita. A unidade repetidora, celobiose, é composta por dois anéis de anidroglicose ligados entre si por meio de um oxigênio ligado covalentemente a C1 de um anel e C4 do anel adjacente, como ilustra a figura 5 (MOON et al., 2011):

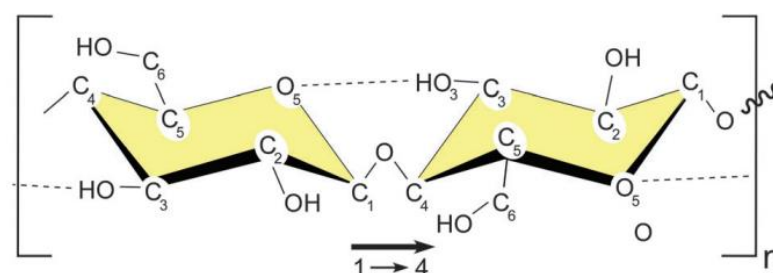


Figura 5 – Estrutura molecular da celobiose, monômero da celulose (MOON et al., 2011)

As ligações de hidrogênio intramoleculares entre os grupos hidroxila e os oxigênios das cadeias aromáticas estabilizam as ligações e resultam na configuração linear da cadeia molecular. Durante a síntese nos organismos vegetais, forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio intermoleculares entre grupos hidroxila e oxigênio de moléculas adjacentes promovem o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose formando fibrilas de alguns nanômetros de diâmetro e vários microns de comprimento (MOON et al., 2011). A rede de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares torna a celulose um polímero relativamente estável e confere às fibrilas de celulose alta rigidez axial. Devido à presença dos grupos hidroxila (-OH), a celulose adquire um caráter polar e apresenta certa dificuldade de se misturar com moléculas apolares.

Para o contexto industrial, a celulose é amplamente obtida através da madeira do eucalipto. A matéria prima passa por processos de extrações físicas e químicas que resultam em uma massa fibrosa. Nestes processos, a lignina da madeira é

extraída, permitindo a obtenção de nanofibras com uma elevada pureza. Apesar de, em sua forma pura, apresentar elevada absorção de água e flamabilidade, o seu uso em materiais compósitos é muito promissor, ainda mais se aliada a outros aditivos (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

#### 1.4. Poli(metacrilato de metila) (PMMA)

O Poli (metacrilato de metila) é um polímero termoplástico linear de estrutura  $(C_5H_8O_2)_n$  produzido a partir de polimerização radicalar a partir do radical metil-metacrilato livre, como ilustra a figura 6.

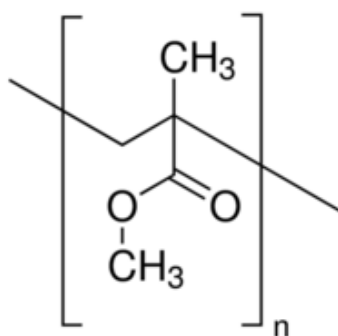


Figura 6 – Monômero metacrilato de metila.

A tabela 1 apresenta as principais propriedades físicas do PMMA.

Tabela 1 – Propriedades físicas e mecânicas do PMMA

| Propriedades                    | Valores                |
|---------------------------------|------------------------|
| Densidade                       | 1,19 g/cm <sup>3</sup> |
| Limite de escoamento            | 53,8 - 73,1 MPa        |
| Coeficiente de Poisson          | 0,37 - 0,44            |
| Limite de resistência à tração  | 48,3 - 72,4 MPa        |
| Alongamento na ruptura          | 2 - 5,5 %              |
| Módulo de elasticidade (tração) | 2,24 - 3,24 GPa        |

Fonte: Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução (CALLISTER, 2016)

Por se tratar de um termoplástico, suas propriedades variam de forma significativa com a temperatura, em especial em torno da temperatura de transição vítrea. Por isto, é recomendado que peças feitas a partir deste polímero não tenham uma temperatura de utilização elevada, visto que a temperatura de transição vítrea do material é de 105°C (CALLISTER, 2016). Além disto, o PMMA apresenta uma elevada resistência à incidência de raios solares, assim permitindo e justificando assim o seu uso em ambientes externos.

De um modo geral, é amplamente utilizado como um substituto para o vidro em função de seu baixo custo e suas propriedades mecânicas, óticas e elétricas, associadas à baixa densidade. Também não é afetado por soluções aquosas, mas não é recomendado para utilização com hidrocarbonetos clorados/aromáticos, ésteres ou cetonas. Assim sendo, pode ser utilizado em painéis solares e em contextos médicos, como para lentes de contato (ZAHID et al., 2021).

## 1.5. Métodos de dispersão e preparação

Como já apresentado, para um compósito apresentar melhor desempenho, a dispersão e adesão de fibras na matriz devem ser as melhores possíveis, de modo que toda a carga aplicada sobre o material seja distribuída igualmente e de maneira eficiente para a fase dispersa. Garantir isso é uma dificuldade encontrada com a utilização das nanofibras de celulose por alguns motivos, sendo o principal deles é a hidrofiliabilidade. Por possuir caráter hidrofílico, as NFC são incompatíveis com a maioria dos polímeros a serem utilizados como matriz, que são hidrofóbicos. Quando misturados, esses elementos acabam apresentando uma baixa adesão e formando aglomerados (CHIROMITO, 2016). Quando desidratadas, as nanofibras também tendem a formar aglomerados que não se desfazem, inviabilizando assim sua aplicação como carga de reforço em matrizes apolares. Deste modo, é necessário se utilizar de métodos de dispersão de fibras, a fim de garantir que o material final seja homogêneo e que as fibras estejam bem aderidas à matriz.

Os métodos existentes para garantir a dispersão das fibras na matriz consistem em tratamentos físico-químicos que manipulam a estrutura das fibras ou técnicas na preparação dos compósitos (CHIROMITO, 2016).

A preparação por meio de suspensões e soluções é um método que consiste no espalhamento de uma solução/suspensão sobre um substrato e que tem sido muito

utilizado na pesquisa de filmes de nanocompósitos de matriz polimérica (DUFRESNE, 2013). A evaporação lenta do solvente faz com que a dispersão das nanopartículas no meio seja mantida. Contudo, esse método ainda não é compatível para componentes de diferentes polaridades e só é capaz de produzir filmes finos em geral de polímeros solúveis em água. Quando se emprega uma emulsão de um polímero apolar pode ocorrer segregação fibra/matriz durante o processo de secagem.

Outro método existente é o de liofilização, no qual o material é congelado e submetido a alto vácuo, permitindo assim a eliminação da água sem passar pelo estado líquido. Essa técnica pode ocorrer a temperatura ambiente, garantindo assim a integridade da matriz polimérica. Além de levar à formação de estruturas porosas e de baixa rigidez, esse método exige um gasto energético muito elevado, inviabilizando assim a sua utilização em contextos industriais (OKSMAN, 2006).

A preparação de mistura no estado fundido é um método que ocorre a temperaturas mais elevadas, sendo um problema para as fibras de celulose, que apresentam baixa estabilidade térmica. Apesar de garantir boa dispersão na matriz polimérica, as altas temperaturas e as forças cisalhantes inerentes ao processo de extrusão de termoplásticos são empecilhos relevantes.

Existe também a preparação com base em emulsões, que utiliza o princípio das interações eletrostáticas entre partículas carregadas positivamente (látex) e cargas carregadas negativamente, como a celulose oxidada por reagente TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil) em teores de até 5% em massa (MOHAMED, N et al, 2016). Além de só permitir a fabricação de filmes finos, esse método é utilizado para concentrações baixas de fibras (5% em massa) e resulta em materiais com baixo desempenho mecânico.

Em trabalhos recentes foi evidenciado que, ao adicionar alúmen de potássio (solução 1% em massa) a uma mistura de poliestireno em emulsão e uma suspensão de NFC em uma proporção mássica de 5% (ambos em solução), deu-se origem à floculação e coagulação da mistura de polímero e fibras. Este precipitado foi então filtrado, seco e prensado, para assim dar origem aos painéis. A este método foi dado o nome de co-precipitação (CARVALHO; TROVATTI; CASALE, 2018). Posteriormente, em outro trabalho, foi utilizado o mesmo método de co-precipitação, mas desta vez adicionando o alúmen 1% a uma mistura de resina acrílica com NFC à proporção mássica de até 75% de nanofibras de celulose. Neste caso, também foi evidenciada a floculação e coagulação de uma massa branca, que também foi

drenada, seca e prensada para a obtenção dos painéis finais (CHIROMITO; TROVATTI; CARVALHO, 2019).

O método de co-precipitação baseia-se na incorporação de uma emulsão polimérica a uma suspensão de nanofibras e na consecutiva precipitação simultânea desses componentes. O seu princípio de funcionamento leva em consideração a termodinâmica do sistema.

A suspensão de celulose apresenta um caráter polar e presença de poucas cargas negativas na superfície, mas decanta por não possuir cargas e ser insolúvel em água. As micelas de PMMA, por outro lado, são polares e carregadas negativamente devido à presença do surfactante aniônico, que faz com que as micelas se mantenham estáveis devido à repulsão entre as cargas negativas que compõem o sistema.

Misturando a suspensão de fibras com a emulsão de PMMA, as cargas negativas, provenientes tanto das NFC como das micelas, mantêm o sistema estável. O alúmen (mistura de  $\text{Al}_2^+$  e  $(\text{SO}_4^{2-})$ ) fornece íons, neutralizando as cargas das superfícies das partículas, levando a uma desestabilização da suspensão e causando a precipitação.

A mesma metodologia será adotada no trabalho em questão mas associando a carga anti-chama à mistura inicial com o intuito de obter placas homogêneas de PMMA, NFC e Alumina.

## 1.6. Materiais retardantes de chama

As altas porcentagens de celulose no compósito de PMMA com as NFC fazem com que ele seja um material com grande potencial de inflamabilidade, o que pode colocar em risco tanto as pessoas que trabalham em contato direto com o material assim como os equipamentos e outros elementos que estejam em sua proximidade. Por isto, é de muito interesse o estudo sobre a possível utilização de aditivos com propriedades retardantes de chama que tornem a manipulação e aplicação deste compósito mais segura e viável em diversos ambientes.

As condições básicas para a manutenção do fogo contemplam a presença obrigatória de três elementos: Combustível, Calor e Comburente, ilustrados popularmente pelo triângulo do fogo (figura 7)



Figura 7 – triângulo do fogo. (Autoria própria)

O combustível é qualquer material que possa queimar e confira energia química para o fogo. O oxidante é o elemento químico que reage com o combustível durante a queima, sendo o oxigênio o mais comum devido sua presença na atmosfera. A fonte de calor é o fator que inicia a reação química entre o combustível e o oxidante, fornecendo energia suficiente para quebrar as ligações químicas dos átomos e iniciar a combustão. A fonte de calor pode ser uma chama, uma faísca, uma centelha elétrica, a fricção de superfícies ou outros tipos de energia, dependendo do combustível e das condições do ambiente.

A retardância de chama pode ser alcançada ao bloquear ou inibir ao menos um desses componentes básicos. Por muitas vezes são adicionados componentes halogenados com bromo, que liberam gases que interrompem o consumo de oxigênio e inibem a propagação do fogo. Por outro lado, as dioxinas e os furanos liberados são nocivos e representam um fator de risco à saúde e à natureza (MARTINS, 2013).

Portanto, a escolha de um material com a finalidade de conter o avanço de chama não deve somente ser medido pela eficiência de sua função primordial em si, mas também pela sua segurança de utilização e viabilidade comercial.

#### 1.6.1. Alumina tri-hidratada

A alumina tri-hidratada (ATH) é um produto inorgânico de origem sintética de elevada pureza e que possui uma boa estabilidade físico-química (BEZERRA, 2014). Durante a sua degradação, a aproximadamente 220°C, esta carga mineral começa a liberar vapor de água por uma reação endotérmica, que absorve calor da chama e também diminui a concentração local de oxigênio necessário para a manutenção da

combustão, formando uma barreira de vapor d'água (LEVCHIK, 2006). Além disso, a degradação da ATH leva à formação de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que é uma cerâmica refratária e atua como um isolante térmico, contribuindo ainda mais para a contenção do fogo (KHALILI et al., 2017). Atualmente, a ATH já é um material utilizado em larga escala com o propósito de retardância de chama em aplicações que variam desde capas isolantes para fiações elétricas, elaboração de mármore e ônix sintéticos e revestimentos traseiros de carpetes (LEVCHIK, 2006). Por ser um material barato, de fácil incorporação em polímeros em geral, atóxica e não produz odor, a alumina tri-hidratada se mostra altamente viável para o desenvolvimento das placas com resistência à chama.



## 2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo desenvolver painéis de PMMA e NFC resistentes à chama pela adição de alumina tri-hidratada em sua composição. Além de homogêneos e coesos, é importante que os painéis tenham um bom desempenho frente a ensaios de tração, flexão, flamabilidade e absorção de água.

Os objetivos específicos são:

- Definição das diferentes formulações a serem produzidas em laboratório;
- Produção dos painéis e corpos de prova para caracterização do material;
- Realização de ensaios para verificação das propriedades dos painéis obtidos;

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Preparação da nanoemulsão de PMMA

São adicionados 150mL de água destilada, 71,2g de metacrilato de metila, uma solução de 31,4mL de água com 0,21mL de persulfato de potássio e solução de dodecil de sódio benzenossulfonato 3,56 % (m/v) em 100mL de água em um reator de vidro, mantido em um banho termostático de 85°C por 4h. Com isso, são formadas as macromoléculas do polímero (MMA), encapsuladas em micelas (surfactantes). Essas micelas passam a ser partículas do polímero, que se mantêm inchadas com o monômero e dando continuidade à reação, resultando em uma nanoemulsão.

#### 3.2. Preparação dos painéis de NFC e PMMA pelo método de co-precipitação

Os mesmos materiais e metodologias foram utilizados para construção de diversos painéis, que diferem entre si na concentração de cada componente, como ilustrado na tabela 2. Além de um painel composto apenas pelo polímero e pelas nanofibras, foram escolhidas formulações com proporção mássica de 10% a 30% de alumina, variando em 5%. Para cada concentração de alumina, a proporção dos demais componentes foi reformulada seguindo duas abordagens diferentes: em uma delas, se reduz apenas a concentração da matriz (PMMA) e mantém-se constante a concentração inicial das fibras de celulose; em outra, a concentração relativa de PMMA e NFC é mantida a mesma, porém ambas são reduzidas em igual proporção a fim de compensar a massa adicionada de alumina no material.

Tabela 2 – formulações dos painéis a serem produzidos no estudo

| Painel | %m PMMA | %m NFC | %m ATH |
|--------|---------|--------|--------|
| P1     | 50      | 50     | 0      |
| P2     | 40      | 50     | 10     |
| P3     | 45      | 45     | 10     |
| P4     | 35      | 50     | 15     |
| P5     | 42,5    | 42,5   | 15     |
| P6     | 30      | 50     | 20     |
| P7     | 40      | 40     | 20     |
| P8     | 25      | 50     | 25     |
| P9     | 37,5    | 37,5   | 25     |
| P10    | 20      | 50     | 30     |
| P11    | 35      | 35     | 30     |

Além do PMMA sintetizado em laboratório, em nanoemulsão de proporção mássica de 38%, são utilizadas nanofibras de celulose de eucalipto em suspensão aquosa com proporção mássica de 3% e medindo cerca de 50 nm no diâmetro e alguns micrômetros no comprimento. Também é utilizado o alúmen de potássio como agente de precipitação e o hidróxido de alumínio em pó fino *Hydrogard GP®*.

A emulsão de PMMA, a suspensão de NFC e o pó de ATH (quando presente na formulação do painel) são adicionados simultaneamente em um recipiente com dois litros de água deionizada e o conjunto é homogeneizado com o Ultra-turrax IKA T25 a 9000 RPM por cerca de 5 minutos. Foram tiradas fotografias de cada etapa para melhor visualização.



Figura 8 – Etapa de homogeneização com Ultra-turrax

Uma vez homogeneizada, a mistura é adicionada de uma solução contendo cerca de 1,3 g de alúmen de potássio em 100 ml de água deionizada e posta em agitação mecânica no equipamento IKA RW20 a 250 RPM por cerca de 5 minutos para garantir total precipitação do material.



Figura 9 – Etapa de mistura do agente precipitador com agitador mecânico

Uma vez adicionado o alumínio, deve-se aguardar ao menos 24 horas até que o conteúdo precipite e decante para a porção inferior do recipiente, como ilustra a figura 10. Este processo facilita e agiliza a filtração que será feita na etapa seguinte.

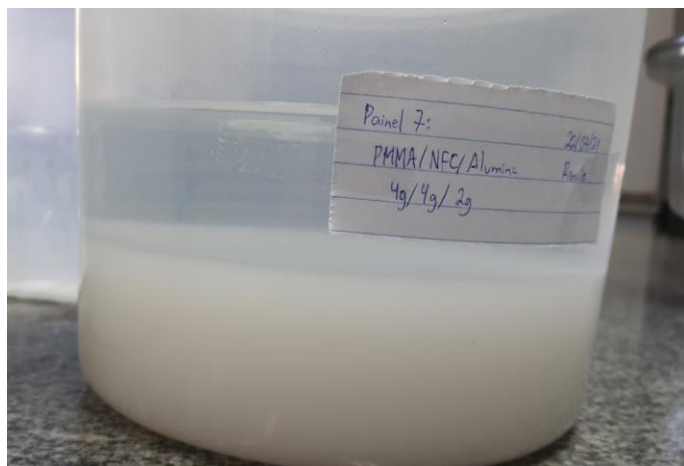


Figura 10 – Material decantado após 24h de precipitação

Como dito anteriormente, dá-se prosseguimento ao processo com a filtração à vácuo do conteúdo do recipiente. O conjunto desta etapa consiste em uma bomba de vácuo ligada a um kitasato com um funil de Buchner de cerâmica com diâmetro de 18,5 cm em sua abertura superior. No funil, foram utilizados dois filtros de papel para a filtração do material. O conjunto completo é representado na figura abaixo:



Figura 11 – Conjunto para filtração do material precipitado

A filtração de todo o conteúdo ocorre em cerca de uma hora e, no final, obtém-se um painel úmido flexível, de cerca de 30g. O painel é então levado para uma estufa com agitação mantida a 60°C até que perca cerca de 10 a 15g de água.

Com o intuito de fazer corpos de prova para posterior ensaio de tração, os painéis ainda levemente úmidos e maleáveis são cortados com o auxílio de uma lâmina molde da marca Parabor que gera corpos de prova com 5,5mm de espessura e um comprimento útil de 40mm. De cada painel são extraídos três corpos de prova para ensaio de tração e o material restante entre os moldes cortados foi utilizado como corpo de prova para os futuros testes. As peças cortadas são então levadas para uma prensa a 120°C sob uma carga de até 5 ton por 5 minutos e com uma moldura que permite a espessura do material prensado chegar a até 1,5mm, apenas para planificação dos corpos. Em seguida, retornaram à estufa nos mesmos parâmetros até que a secagem do material fosse completa. Em alguns casos foi necessário realizar uma segunda prensagem devido à deformação natural que pode ocorrer com a desidratação dos objetos. As figuras 12 *a* e *b* ilustram o processo para obtenção dos corpos de prova.



Figura 12 (a) à esquerda: Corte dos corpos de prova com auxílio da lâmina molde (b) à direita: Prensagem à quente para planificar os corpos obtidos

Depois da secagem completa, os painéis podem então ser testados e caracterizados para avaliação de suas propriedades.

### 3.3. Caracterização dos painéis

#### 3.3.1. Ensaio de tração

Para cada formulação dos painéis foram realizados três ensaios de tração a fim de obter propriedades como módulo de elasticidade, alongamento de ruptura e tensão de ruptura. Os ensaios foram realizados com a utilização do equipamento *Instron 5969 Universal Material Testing Machine*, com uma célula de carga de 5kN e uma velocidade de deformação de 0,5mm/min.



Figura 13 (a) à esquerda: Equipamento Instron 5969 Universal Material Testing Machine com garras para ensaio de tração, (b) à direita: célula de carga com corpo de prova pronto para realização do ensaio.

Os resultados obtidos foram registrados em computador e serão discutidos posteriormente.

#### 3.3.2. Ensaio de flamabilidade

Como dito anteriormente, o material restante dos painéis após o corte dos corpos de prova de tração foi utilizado para a avaliação da eficácia da retardância de chama de cada composição. Foram feitas marcações a cada 5mm nos corpos a fim



de comparar o avanço e a propagação do fogo no material, como ilustra a figura abaixo:



Figura 14 – corpo de prova para ensaio de flamabilidade com marcações para avaliar o avanço da chama

Em uma capela de exaustão de gases, a fim de reduzir a turbulência ocasionada por fluxo de ar externo, o teste foi realizado aproximando o corpo de prova do bico de Meker com a primeira marcação se mantendo em contato direto com a chama. Os corpos foram mantidos por 5 segundos a uma altura de aproximadamente 80mm da ponta do queimador e fixados por uma garra de laboratório. Após os 5 segundos iniciais, foi apagada a chama do queimador e mantida a queima do corpo de prova até a auto-extinção da chama ou a queima total do corpo.

Além da capacidade de auto-extinção da chama do material, outra característica relevante a ser registrada é o tempo levado até a ocorrência do evento. Um material considerado bom retardante de chama deve não só interromper o processo de combustão, mas também fazer isto da maneira mais ágil possível.

### 3.3.3. Ensaio de flexão

Para os painéis 8 e 10, que tiveram melhor desempenho entre os ensaios de tração e flamabilidade, foram preparados novos painéis com massa total de 25g. Também foi produzido um painel com 25g de PMMA e NFC em igual proporção. De cada um deles, foi retirado 4 corpos de prova, ensaiados no equipamento *Instron 5969 Universal Material Testing Machine*, com uma célula de carga de 5kN, velocidade de deformação de 0,25mm/min e span de 50mm para verificação do módulo de resistência à flexão.





Figura 15 (a) à esquerda: Equipamento Instron 5969 Universal Material Testing Machine com suporte para ensaio de flexão, (b) à direita: célula de carga com corpo de prova pronto para realização do ensaio

Os resultados obtidos foram registrados em computador e serão discutidos posteriormente.

### 3.3.4. Ensaio de absorção de água

A determinação da absorção de água foi realizada por imersão em um béquer com água. As amostras foram secas com papel e pesadas em uma balança de precisão ( $\pm 0,0001\text{g}$ ), 8 vezes durante um período total de 60 horas.



Figura 16 (a) à esquerda: Amostras em imersão, (b) à direita: pesagem de amostra com balança de precisão

## 4. Resultados e discussões

### 4.1. Preparação dos painéis e corpos de prova

Considerando a proporção mássica apresentada de cada reagente e visando obter painéis finais de 10 g, as massas de cada material utilizado na elaboração dos painéis se encontram na tabela 3:

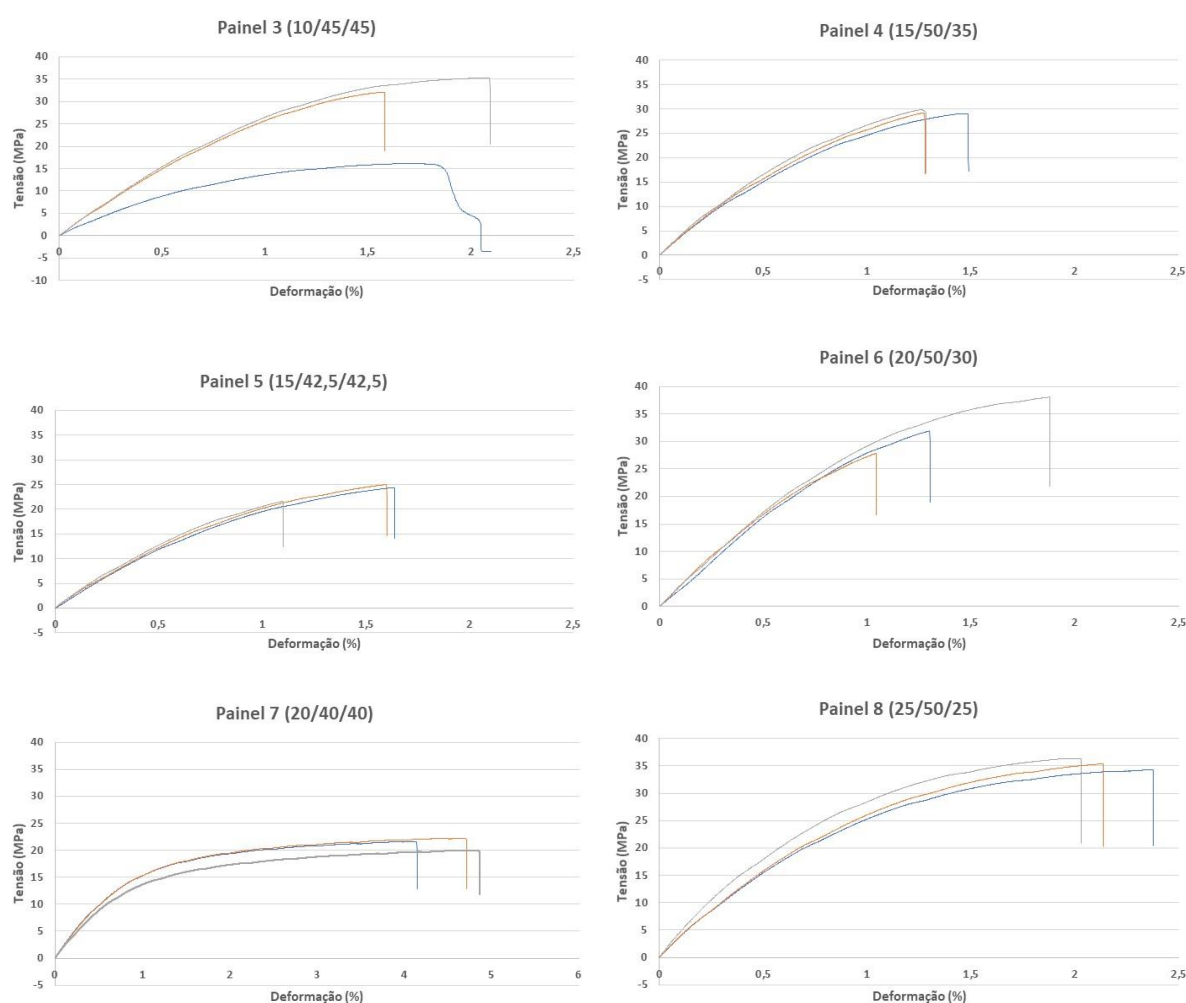
Tabela 3 – massa de cada material utilizado na fabricação dos painéis

| Painel | ATH/NFC/PMMA (%) | massa emulsão PMMA (38% sólidos) | massa líquida PMMA | massa suspensão NFC | massa líquida NFC | massa ATH |
|--------|------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|-----------|
| P1     | 0/50/50          | 13,16g                           | 5                  | 166,67              | 5                 | 0         |
| P2     | 10/50/40         | 10,5                             | 4                  | 164,10              | 5                 | 1         |
| P3     | 10/45/45         | 11,94                            | 4,5                | 149,98              | 4,5               | 1         |
| P4     | 15/50/35         | 9,21                             | 3,5                | 166,68              | 5                 | 1,5       |
| P5     | 15/42,5/42,5     | 11,18                            | 4,25               | 141,68              | 42,5              | 1,5       |
| P6     | 20/50/30         | 7,89                             | 3                  | 166,65              | 5                 | 2         |
| P7     | 20/40/40         | 10,53                            | 4                  | 133,34              | 4                 | 2         |
| P8     | 25/50/25         | 6,58                             | 2,5                | 166,65              | 5                 | 2,5       |
| P9     | 25/37,5/37,5     | 9,86                             | 3,75               | 125,01              | 3,75              | 2,5       |
| P10    | 30/50/20         | 5,26                             | 2                  | 166,67              | 5                 | 3         |
| P11    | 30/35/35         | 9,21                             | 3,5                | 116,67              | 3,5               | 3         |

Após a secagem completa dos corpos de provas, foi possível observar que o acréscimo do teor de alumina prejudicou gradativamente a trabalhabilidade do material, com ênfase nos painéis com maior teor relativo de NFC. Os painéis 10 e 11 foram os que mais deformaram na secagem com a estufa e apresentaram um encolhimento significativo. Além disso, o baixo teor de PMMA encontrado especialmente no painel 10 fez com que sua trabalhabilidade fosse muito prejudicada. Os elevados teores de NFC e ATH acabaram suprimindo a termoplaticidade proveniente do PMMA e dificultando a modelagem do material depois de seco.

## 4.2. Ensaio de tração

Os painéis produzidos até o momento foram então submetidos a ensaios de tração para verificação de suas propriedades mecânicas. Erros experimentais na confecção dos painéis 1 e 2 levaram à inserção de falhas no material, que resultariam em valores defasados caso fossem utilizados para os ensaios de tração. Deste modo, neste estudo, apenas os painéis de 3 a 11 foram ensaiados. A figura abaixo mostra os resultados obtidos dos ensaios de tração para cada corpo de prova dos painéis de 3 a 11.



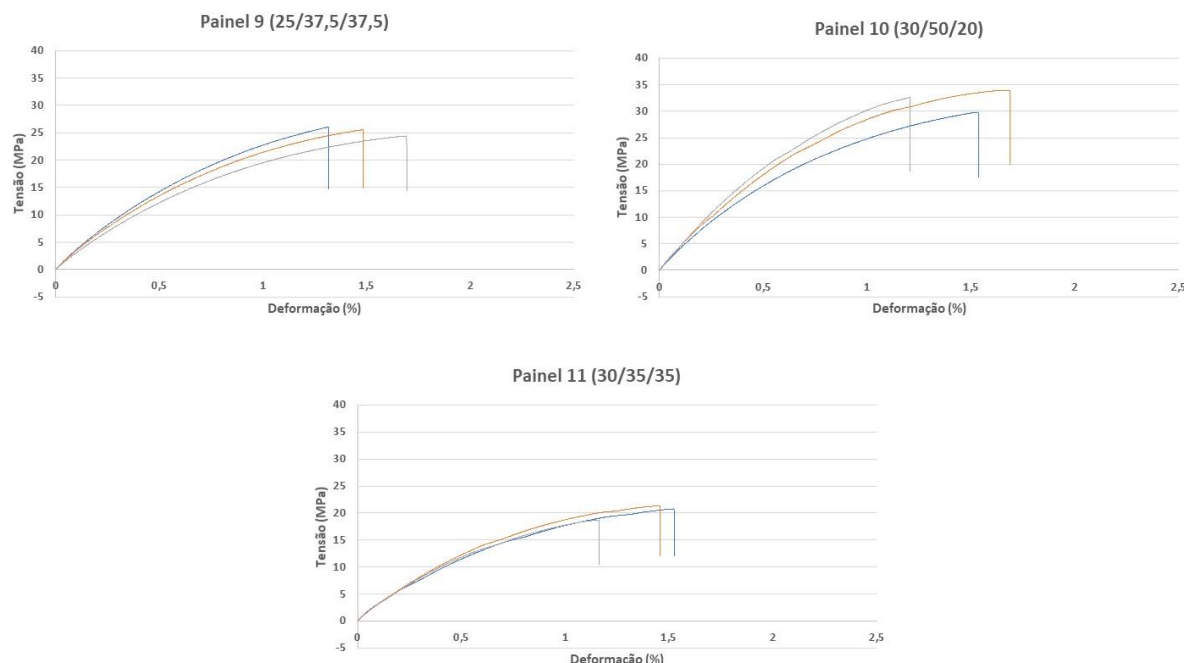


Figura 17 – Gráficos de tensão versus deformação dos corpos de prova de composição (ATH/NFC/PMMA) testados no ensaio de tração

Nota-se que um dos corpos de prova do painel 3 apresentou um comportamento anormal, com um desempenho pior que os demais. O motivo deste comportamento foi a elevada umidade que o corpo ainda apresentava no momento do teste. Após a ocorrência deste evento, os outros dois corpos de prova do painel 3, assim como o restante dos painéis que seriam ensaiados em seguida, foram levados novamente à estufa para reduzir ainda mais a umidade do material. Em relação aos outros corpos de prova, no geral pode-se dizer que as partes iniciais das curvas de cada composição são semelhantes entre si, apesar de eventualmente apresentarem a fratura em momentos diferentes. Isto está de acordo com o esperado, uma vez que o comportamento inicial da curva diz respeito à características intrínsecas do material, como o módulo de elasticidade, e a fratura é altamente influenciada pelo corpo de prova como um todo, seja por trincas, bolhas ou outras falhas que possam surgir durante a fabricação do objeto. Com isso, o corpo de prova pode apresentar fratura antes do esperado, uma vez que estas variáveis não são levadas em consideração em uma estimativa teórica.

Abaixo pode-se comparar os resultados de todos os materiais em um único gráfico, construído justamente para verificar a diferença apresentada entre os painéis com igual teor de PMMA/NFC e os com maior concentração de NFC.

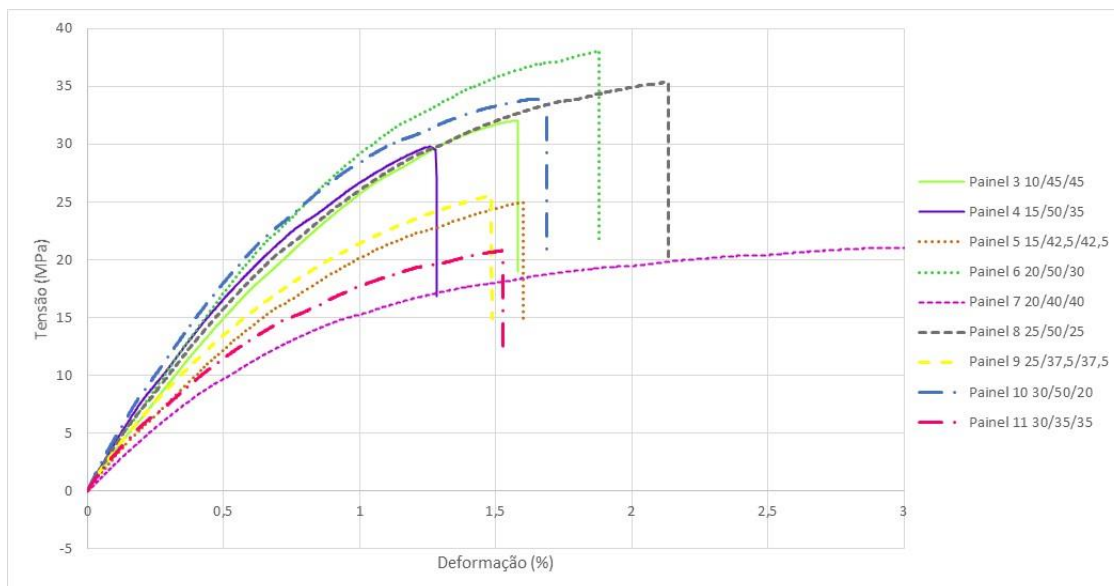


Figura 18 – Gráfico de tensão versus deformação comparando painéis com igual teor de PMMA/NFC com os de maior concentração relativa de NFC

Em um primeiro momento já é possível observar que os painéis com maior concentração relativa de NFC apresentam maior módulo de elasticidade que os com proporção igual de PMMA e NFC. Isso já é esperado, visto que as nanofibras no compósito atuam justamente como elementos de reforço estrutural. Contudo, era esperado que os painéis com relativamente mais PMMA tivessem um alongamento de ruptura consideravelmente maior devido à plasticidade do polímero, o que, de um modo geral e com exceção do painel 7, não foi observado.

Os valores de Módulo de Young, tensão de ruptura, alongamento de ruptura e seus respectivos desvios padrão foram obtidos em função da geometria dos corpos de prova e dos resultados dos ensaios (com exceção da curva defasada do painel 3, comentada anteriormente). A tabela 4 e as figuras 19, 20 e 21 abaixo contém os dados decorrentes das análises:

Tabela 4 – Propriedades mecânicas dos painéis sob ensaio de tração.

| Painel | ATH/NFC/PMMA | E (GPa) | Desv. pad.  | Tensão de ruptura (MPa) | Desv. pad.  | $\epsilon$ ruptura (%) | Desv. pad.  |
|--------|--------------|---------|-------------|-------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| 1*     | 0/50/50      | 2,679   | $\pm 0,310$ | 28,020                  | $\pm 5,022$ | 0,870                  | $\pm 0,141$ |
| 3      | 10/45/45     | 3,415   | $\pm 0,042$ | 38,608                  | $\pm 2,576$ | 1,834                  | $\pm 0,359$ |
| 4      | 15/50/35     | 4,016   | $\pm 0,189$ | 35,375                  | $\pm 3,278$ | 1,343                  | $\pm 0,123$ |
| 5      | 15/42,5/42,5 | 2,945   | $\pm 0,319$ | 26,840                  | $\pm 4,306$ | 1,445                  | $\pm 0,298$ |
| 6      | 20/50/30     | 3,618   | $\pm 0,349$ | 30,808                  | $\pm 8,045$ | 1,408                  | $\pm 0,427$ |
| 7      | 20/40/40     | 2,396   | $\pm 0,095$ | 26,495                  | $\pm 1,466$ | 4,570                  | $\pm 0,375$ |
| 8      | 25/50/25     | 4,283   | $\pm 0,581$ | 43,191                  | $\pm 1,221$ | 2,180                  | $\pm 0,178$ |
| 9      | 25/37,5/37,5 | 3,620   | $\pm 0,307$ | 25,461                  | $\pm 0,829$ | 1,498                  | $\pm 0,189$ |
| 10     | 30/50/20     | 4,691   | $\pm 0,264$ | 31,881                  | $\pm 2,076$ | 1,475                  | $\pm 0,245$ |
| 11     | 30/35/35     | 2,730   | $\pm 0,046$ | 20,377                  | $\pm 1,402$ | 1,380                  | $\pm 0,193$ |

\*Resultados encontrados em pesquisas anteriores. Fonte: (CHIROMITO, 2016)

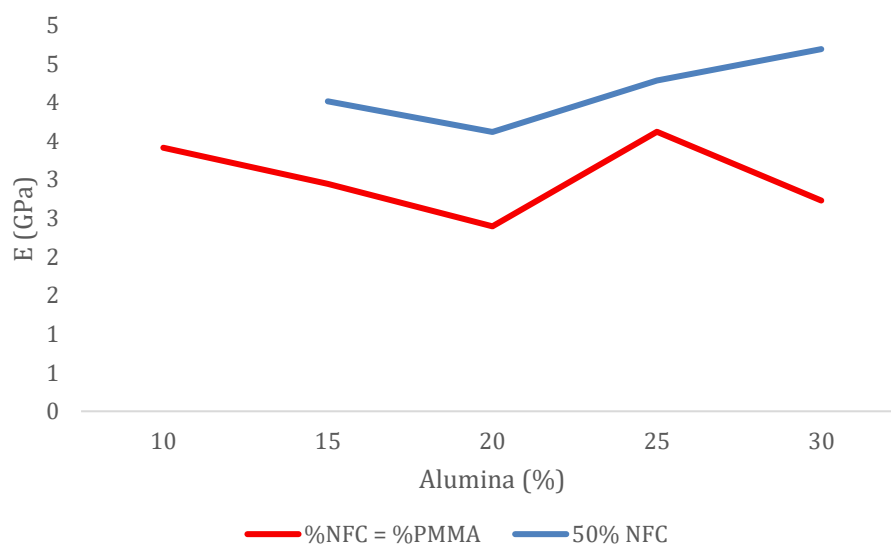


Figura 19 – Módulo de elasticidade com desvio padrão para painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) e com maior concentração de NFC (azul)

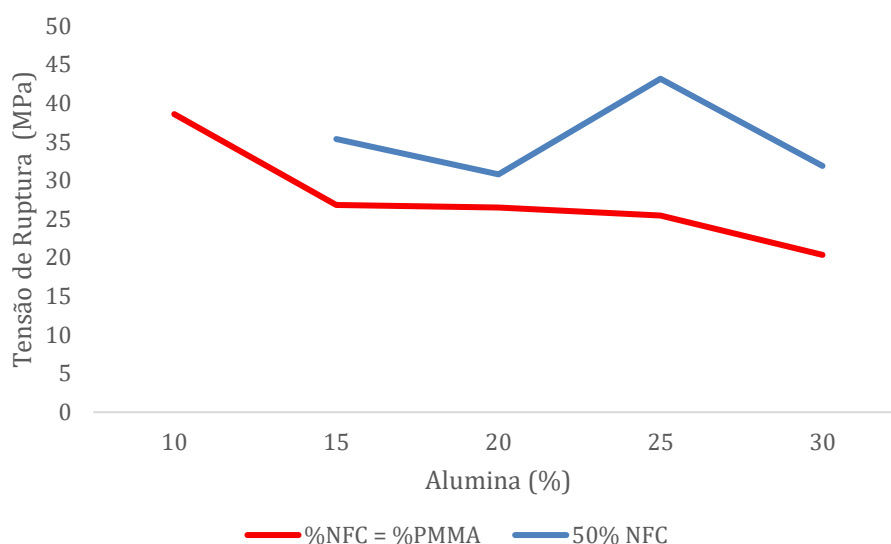


Figura 20 – Tensão de ruptura com desvio padrão para painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) e com maior concentração de NFC (azul).

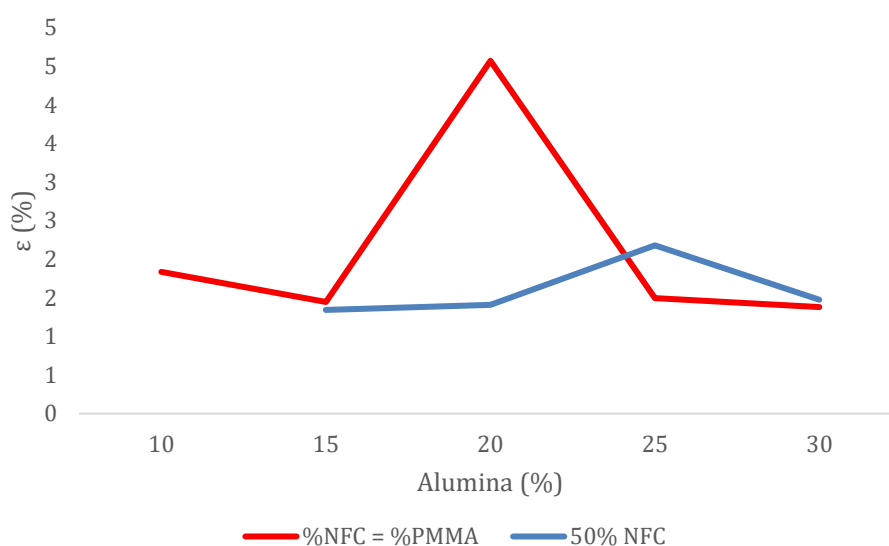


Figura 21 – Alongamento de ruptura com desvio padrão para painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) e com maior concentração de NFC (azul).

Confirmando o que foi presumido anteriormente, pode-se deduzir que os módulos de elasticidade dos painéis com maior teor relativo de celulose foram maiores que os dos painéis com igual proporção dos componentes. Ainda sobre o módulo de elasticidade, nota-se que ele teve um aumento em função da adição da alumina nos painéis 6, 8 e 10, comportamento que não foi observado nos painéis relativos (com mesma concentração de alumina) 7, 9 e 11. Na figura 20 pode-se observar que as tensões de ruptura nos painéis com maior teor relativo de NFC foram maiores que a

dos outros painéis. Em relação ao alongamento de ruptura, não foi possível observar alguma tendência no comportamento dos diferentes painéis, além do valor discrepante apresentado pelo painel 7.

De estudos anteriores (CHIROMITO, 2016), os valores encontrados de módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento de ruptura foram, respectivamente, iguais a 2,679 GPa, 28,02 MPa e 0,87% para o painel puro de PMMA e NFC em igual proporção.

Comparando aos painéis com alumina, pode-se observar que a adição deste componente não prejudica as propriedades mecânicas do compósito final. Pelo contrário: foram justamente os painéis com maior concentração de alumina que apresentaram melhor desempenho no ensaio de tração. Com base em todos os dados relatados, os painéis 8 e 10 foram os que apresentaram melhor conjunto de propriedades mecânicas.

### 4.3. Ensaio de flamabilidade

Todos os painéis produzidos foram então submetidos ao teste de flamabilidade, no qual foi avaliada a capacidade de auto-extinção da chama dos materiais. Na tabela 5 abaixo é representado o tempo decorrido até a queima total ou extinção da chama em cada corpo de prova. Dos painéis 1 e 2, devido a erros relacionados à manufatura como já citado anteriormente, só foi possível extrair um corpo de prova para a realização do ensaio.

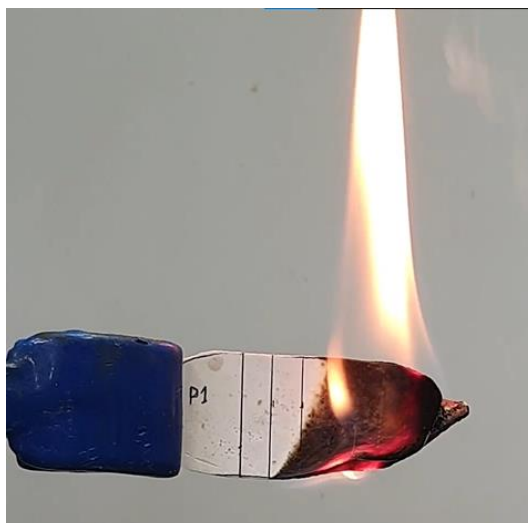
Tabela 5 – resultados obtidos dos ensaios de flamabilidade

| <b>painel</b> | <b>tempo até extinção de chama (s)</b> | <b>tempo até queima total (s)</b> |
|---------------|--|-----------------------------------|
| 1             |  | 47,54                             |
| 2             |  | 43,81                             |
| 3 (1)         |  | 47,48                             |
| 3 (2)         |  | 54,33                             |
| 4 (1)         |  | 83,04                             |
| 4 (2)         | 45,74                                  |                                   |



|        |       |       |
|--------|-------|-------|
| 5 (1)  |       | 52,22 |
| 5 (2)  |       | 46,29 |
| 6 (1)  | 54,51 |       |
| 6 (2)  | 56,68 |       |
| 7 (1)  | 46,55 |       |
| 7 (2)  |       | 90,41 |
| 8 (1)  |       | 87,5  |
| 8 (2)  | 38,45 |       |
| 9 (1)  | 53,42 |       |
| 9 (2)  | 42,09 |       |
| 10 (1) | 49,83 |       |
| 10 (2) | 36,28 |       |
| 11 (1) | 76,98 |       |
| 11 (2) | 37,4  |       |

Como é possível observar, a auto-extinção da chama é mais evidente em composições com teor de alumina igual ou superior a 20% (painel 6 em diante). Além dos tempos de queima, uma análise visual da propagação da chama também é apropriada para verificação do comportamento dos materiais. A figura 22 abaixo contém fotografias dos corpos de prova 30 segundos após início da aplicação da chama:



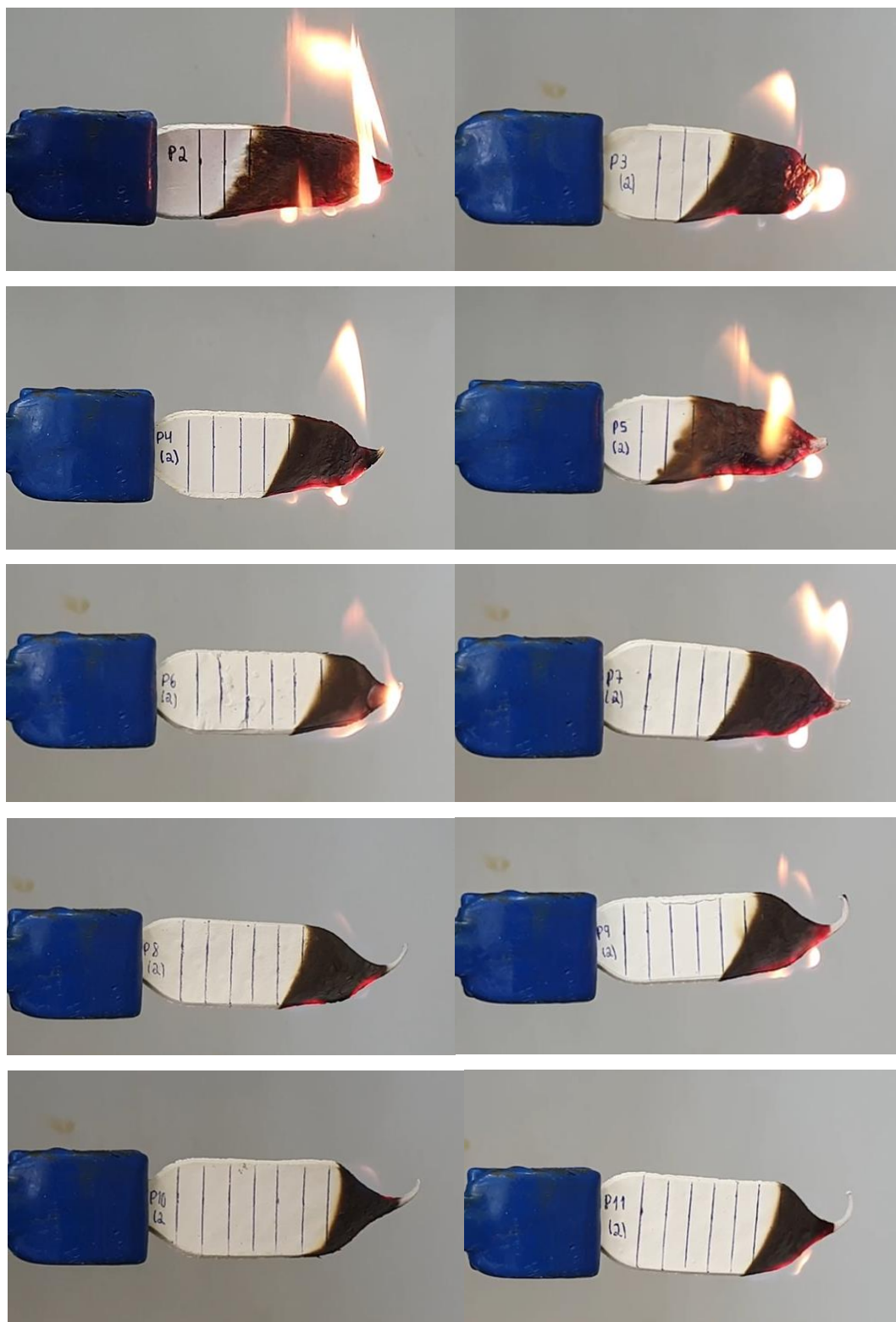


Figura 22 – Corpos de prova dos painéis de 1 a 11, 30 segundos após aplicação da chama

Analisando os tempos registrados na tabela e as figuras dos corpos testados, é nítida a influência da concentração da alumina na retardância da propagação de chama no material. Entre as composições com mesma concentração de alumina, as

com maior proporção de NFC tiveram um desempenho relativamente melhor que as com PMMA e NFC em mesma proporção. Isto pode ter ocorrido devido à liberação de gases combustíveis, como alcanos e ésteres, durante o processo de pirólise do polímero e que favorecem a manutenção da chama. A figura abaixo compara o dano nos corpos de prova que contiveram a propagação da chama:



Figura 23 – Comparação dos danos dos corpos de prova submetidos a ensaio de flamabilidade

Aliando estes pontos, nota-se primeiramente que os painéis 10 e 11 foram os que apresentaram melhor desempenho em relação aos demais, uma vez que possuem 30% de alumina em sua composição. Entre estes dois citados, o painel 10 se destaca por inibir a propagação da chama em menos tempo e com uma menor danificação do material.

#### 4.4. Ensaio de flexão

Como dito na descrição do ensaio, corpos de prova com as proporções dos painéis 1, 8 e 10 foram submetidos a ensaio de flexão. A figura 24 abaixo mostra os resultados obtidos:

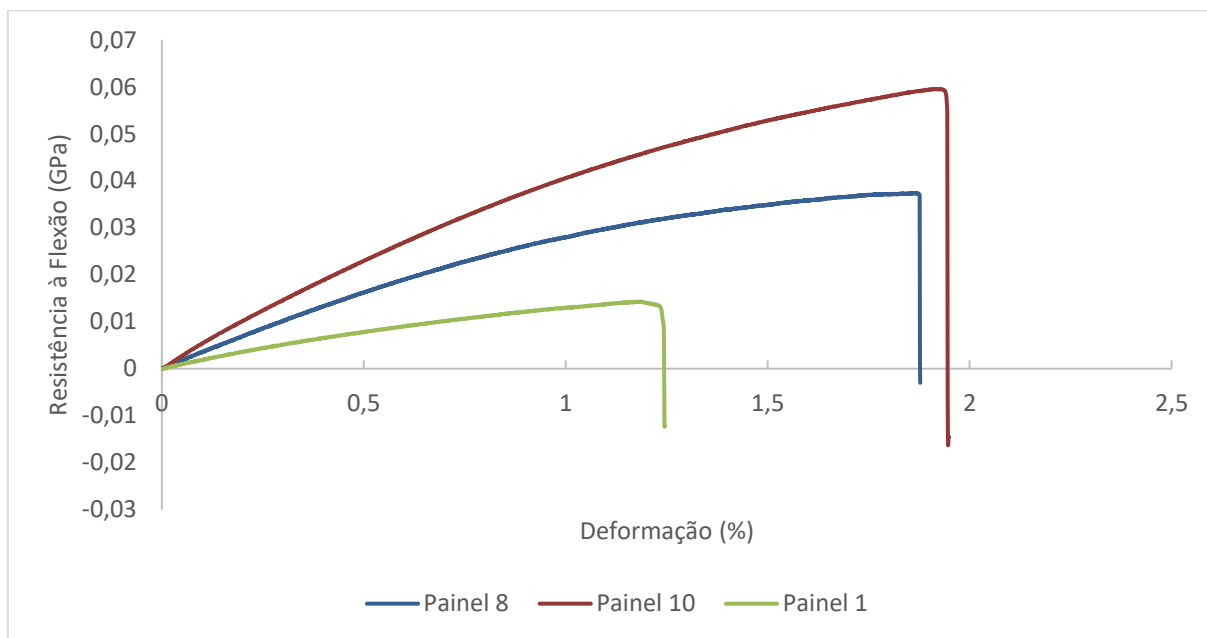


Figura 24 – Gráfico de resistência à flexão versus deformação para amostras dos painéis 1, 8 e 10

Observou-se que os painéis 8 e 10 tiveram deformações de fratura similares, mas o módulo de resistência à flexão médio do Painel 10 foi cerca de 30% maior que o do painel 8. Como esperado, o Painel 1 foi o que apresentou a menor resistência à flexão, graças à plasticidade conferida pelo maior teor de PMMA. A tabela 6 apresenta os resultados obtidos com o ensaio. A presença de algumas bolhas nos painéis 1 e 10 levaram a uma variação maior na tensão e deformação de ruptura.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas dos painéis sob ensaio de flexão

| Painel<br>(ATH/NFC/PMMA) | Resistência<br>à flexão<br>(GPa) | Desv.<br>pad. | Tensão de<br>ruptura (MPa) | Desv.<br>pad. | $\epsilon$ ruptura<br>(%) | Desv.<br>pad. |
|--------------------------|----------------------------------|---------------|----------------------------|---------------|---------------------------|---------------|
| 1<br>(0/50/50)           | 1,881                            | $\pm 0,342$   | 17,290                     | $\pm 8,576$   | 1,341                     | $\pm 0,459$   |
| 8<br>(25/50/25)          | 3,630                            | $\pm 0,326$   | 39,137                     | $\pm 6,024$   | 1,730                     | $\pm 0,214$   |
| 10<br>(30/50/20)         | 4,797                            | $\pm 0,281$   | 59,580                     | $\pm 8,490$   | 1,945                     | $\pm 0,403$   |

#### 4.5. Absorção de água

Após as 60 horas em imersão em água, todas as amostras apresentaram absorção de água maior que 39%. Os resultados são mostrados nas figuras 25 e 26.

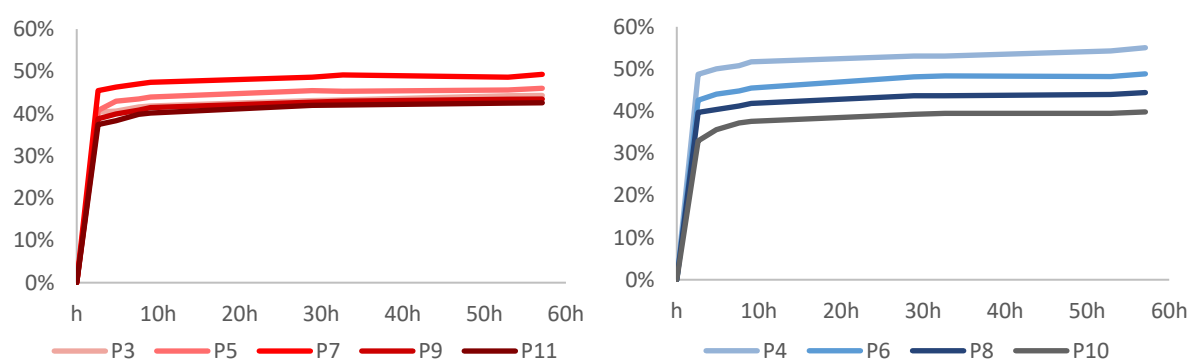


Figura 25 – Absorção de água (%) em função do tempo (h) para painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) e com maior concentração de NFC (azul)

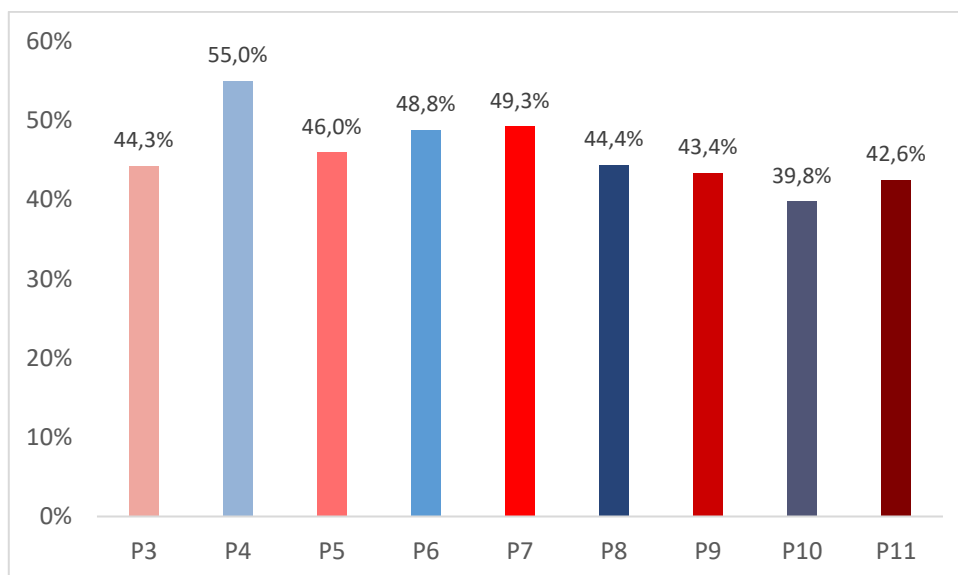


Figura 26 – Absorção de água (%) para painéis com igual teor de PMMA/NFC (vermelho) e com maior concentração de NFC (azul)

Observou-se que em uma amostra com teor de alumina de 30% houve uma fissura no material. Este caso pode ser identificado na figura a seguir



Figura 27 – amostra do painel 10 com fissura

Para os painéis com igual teor de PMMA e NFC, não foi possível observar alguma relação entre a variação da concentração de alumina e a absorção de água da amostra. Já para os painéis com maior concentração relativa de NFC, o aumento na porcentagem de alumina ocasionou levou a uma menor absorção de água.

## 5. Conclusão

Por fim, depois de todas estas considerações, podemos concluir alguns pontos importantes sobre o trabalho desenvolvido. Primeiramente, foi observado que a adição de alumina em concentrações de até 30% nos compósitos de PMMA e NFC levou a uma melhora de módulo elástico, tensão de ruptura, resistência à flexão e alongamento de ruptura. A interação entre os componentes se mostrou consistente e os painéis obtidos foram, de modo geral, homogêneos e contínuos. Também é possível constatar que os painéis de maior teor relativo de NFC em relação ao PMMA apresentaram melhor desempenho quando comparados aos painéis com igual concentração de PMMA e NFC, com ênfase dada aos resultados atingidos nos painéis 8 e 10, que contem respectivamente 25%ATH, 50%NFC e 25%PMMA e 30%ATH, 50%NFC e 20%PMMA.

Quanto ao ensaio de flamabilidade, também foi possível verificar a nítida diferença causada pela adição da alumina tri-hidratada no compósito. Enquanto painéis com concentração de alumina baixa ou nula apresentaram queima total do corpo de prova, os painéis com 25% e 30% de alumina contiveram a propagação da chama de maneira muito eficiente, levando a um baixo dano do material e extinção da chama em pouco tempo. Também comparando os painéis em função da concentração dos outros componentes, pôde-se notar que os painéis com maior teor relativo de NFC apresentaram menor dano causado pela chama e uma extinção do fogo em menos tempo. Os painéis com 25% e 30% de alumina também foram os que apresentaram a menor absorção de água entre as composições analisadas.

Apesar do ganho nas propriedades mecânicas e físicas ensaiadas no trabalho, o acréscimo do teor de alumina reduziu gradativamente a trabalhabilidade do material. O baixo teor de PMMA encontrado no Paine 10 fez com que o material perdesse a termoplasticidade, sendo inviável utilizá-lo para a produção de produtos devido a dificuldade encontrada na sua conformação depois da secagem completa.

Deste modo, conclui-se que a formulação de 25% de alumina, 50% de nanofibras de celulose e 25% de PMMA encontrada no Paine 8 foi a que apresentou melhor desempenho dentre todas as estudadas. Com ela, foi possível aliar boas

propriedades mecênicas, elevada resistência à propagação da chama, baixa absorção de água e trabalhabilidade suficiente para viabilizar sua utilização em diversos contextos.



## 6. Revisão bibliográfica

ADNORMAS, **A sustentabilidade de se construir com o adobe (tijolo de barro)**, 2020. Disponível na internet em < <https://revistaadnormas.com.br/2020/03/17/a-sustentabilidade-de-se-construir-com-o-adobe-tijolo-de-barro>>, acesso em 13 Jun. 2023

BASTOS, R. M., **Nanotecnologia: Uma revolução no desenvolvimento de novos produtos**, UFJF, Departamento de Engenharia de Produção, 2006.

BEZERRA, D. C., **Revestimento de isoladores elétricos utilizando borracha de silicone/ alumina trihidratada/ nanosílica**, Campina Grande, 2014

BROWNSON, D., BANKS, C., **Graphene electrochemistry: an overview of potential applications**, 2010.

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016

CARVALHO, A. J. F.; TROVATTI, E.; CASALE, C. A.. **Polystyrene/cellulose nanofibril composites: Fiber dispersion driven by nanoemulsion flocculation**. Journal of Molecular Liquids, v. 272, p. 387–394, 2018.

CHIROMITO, E., **Preparação de placas rígidas de polpa celulósica e de nanofibras de celulose com polímeros acrílicos**, São Carlos, 2016.

CHIROMITO, E. M. S.; TROVATTI, E.; CARVALHO, A. J. F., **Water-based processing of fiberboard of acrylic resin composites reinforced with cellulose wood pulp and cellulose nanofibrils**. Journal of Renewable Materials, v. 7, n. 5, p. 404–413, 2019.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial**. Materials Today, v. 16, p. 220 – 227, Elsevier, 2013

GAO, F., **Clay/polymer composites: The story**. Materials Today, 2004.

GODARA, S. S.; YADAV A.; GOSWAMI, B., **Review on history and characterization of polymer composite materials**, Elsevier, 2021

KARAK, N. **Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites.**, Elsevier, 2018.

KHALILI, P.; TSHAI, K. Y.; HUI, D.; KONG, I. **Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite**. Composites Part B: Engineering, Elsevier, 2017

LA MANTIA F. P.; MORREALE, M., **Green Composites: A Brief Review**, Elsevier, 2010

LEVCHIK, Sergei. **Flame Retardant Polymer Nanocomposites: Introduction to Flame Flammability**, p. 1 – 30, LLC, 2006.

LOCKHEED MARTIN, The carbon Comet, 2020, Disponível na internet em <https://www.lockheedmartin.com/en-us/news/features/history/acca.html>, acesso em 13 Jun. 2023

MANDAL, L.; VERMA, B.; PATEL, P. K., **Review on polymer nanocomposite for ballistic & aerospace applications**, Elsevier, 2020

MARTINS, P., **Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS**. São Paulo, 2013

MOHAMED, N. et al. **Influence of ionic interactions between nanofibrillated cellulose and latex on the ensuing composite properties**. Composites Part B: Engineering, - 195, 2016.

MOON, R., MARTINI, A., NAIRN, J., SIMONSEN J., YOUNGBLOOD J., **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. Chem. Soc. Rev., v. 40, p. 3941–3994, 2011

PHILPOT, T. A.; THOMAS, J. S., **Mechanics of Materials: An Integrated Learning System**, 4ª Edição, Wiley, 2012.

PONNAMMA, D., ROUXEL, D. THOMAS, S., **Spectroscopy-introducing the advantages and application areas in polymer nanocomposites.**, Elsevier, 2016.

SANTOS C. G., notas de aula, UFOP, 2019

SHAOYUN Fu et al., **Some basic aspects of polymer nanocomposites: a critical review**, Nano Mater, 2019

SIRÓ, I; PLACKETT, D. **Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review**. Cellulose, v. 17, n. 3, p. 459–494, Springer, 2010.

USDA, **Wood Handbook: Wood as an Engineering Material**, USDA Forest Service, 2010.

VICENTE, F., **Estudo da mudança estrutural fotoinduzida em filmes de vidros a base de polifosfato de antimônio**, São Carlos, 2004.

VOLRATH, F.; PORTER, D., **Opportunities for silk textiles in reinforced biocomposites: Studying through-thickness compaction behaviour**, Wiley, 2014.

ZAHID, M. A.; PARK, H; CHO, Y. H.; YI, J. **Plasma etched PMMA/CaF<sub>2</sub> anti-reflection coating for light weight PV module**. Optical Materials, v. 112 Elsevier, 2021

ZHANG, Y., **Blends of Cyclic Poly (Butylene Terephthalate)/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization Diss.**, University of Birmingham, 2015.

---