

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

DAIANE ZUGNO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E
INORGÂNICOS COMO ADITIVOS RETARDANTES DE CHAMA NÃO
HALOGENADOS NA FLAMABILIDADE DO POLIPROPILENO**

CAXIAS DO SUL

2021

DAIANE ZUGNO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E
INORGÂNICOS COMO ADITIVOS RETARDANTES DE CHAMA NÃO
HALOGENADOS NA FLAMABILIDADE DO POLIPROPILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II - Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Matheus Poletto.

CAXIAS DO SUL

2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Irineu e Beatriz, ao meu irmão Diego, aos meus amigos e colegas, pela compreensão, incentivo e carinho, não somente na realização deste trabalho, mas no decorrer de toda a graduação, até a conclusão do curso.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e forças para superar as dificuldades.

Aos meus pais Irineu e Beatriz pelo amor, incentivo e apoio incondicional durante toda a minha graduação ao meu irmão Diego por toda inspiração.

Ao professor Matheus Poletto, pela orientação durante a realização deste trabalho, pela paciência e pela amizade, e também por toda ajuda e acompanhamento prestados.

Aos meus colegas de curso, pelo companheirismo e pela troca de experiências que me permitiram crescer não só como pessoa, mas também como formando em especial a minha colega Bruna Balbinot a qual me tornei amiga no início da graduação pelos ensinamentos, trocas de conhecimentos e auxílios dos mais diferentes tipos.

À Universidade de Caxias do Sul e seu corpo docente, pelo suporte e disponibilização de laboratórios e materiais para a realização dos ensaios necessários.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

“Não são nossas habilidades que mostram quem realmente somos. São nossas escolhas.”

Alvo P.W.D. Dumbledore, segundo J.K.Rolling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Polarização do polipropileno.....	15
Figura 2 - Esquema de adição do polipropileno para o desenvolvimento da cadeia de PP.....	16
Figura 3 - Estrutura do polipropileno.....	17
Figura 4 - Esquema representando o triangulo de fogo.....	18
Figura 5 - Estágios de combustão.....	19
Figura 6 - Equipamento para ensaio de queima vertical, (Conforme a norma UL94-V).....	22
Figura 7 - Sistema para teste de LOI.....	23
Figura 8 - Vista esquemática de equipamento de teste de calorimetria de cone.....	25
Figura 9 - Mecanismo de ação dos compostos carbohalogenados.....	28
Figura 10 - Estrutura química do lignosulfonatos.....	30
Figura 11 - Obtenção de imagens após teste de calorimetria do cone.....	31
Figura 12 - Estrutura das moléculas TiO_2	33
Figura 13 - Fluxograma da produção e caracterização das placas.....	36
Figura 14- Micrografias (MEV-FEG) do PP (a), PP/50 TiO_2 (b), PP/50LGNa (c), PP/37,5 TiO_2 /12,5LGNa (d), PP/25 TiO_2 /25LGNa (e) e PP/12,5 TiO_2 /37,5LGNa (f).....	39
Figura 15 - Curva termogravimétrica do PP\LGNa\TiO ₂	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Temperatura de decomposição de alguns polímeros.....	20
Tabela 2	Avaliação para testes de chama.....	22
Tabela 3	Composição das amostras.....	37
Tabela 4	Massa específica do PP, TiO ₂ , LGNa obtidas (g.cm-3).....	41
Tabela 5	Classificação UL 94 para o PP, LGNa, TiO ₂	43
Tabela 6	Classificação UL 94 para o PP, e para as amostras com retardantes de chama.....	45

LISTA DE SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES

LGNa	Lignosulfonato de Sódio
LOI	ndice limite de oxigenio
LS	Lignosulfonatos
MEV\FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo
PP	Polipropileno
UL94	<i>Underwriters' Laboratories</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVO GERAL.....	13
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1	POLÍMEROS: CONCEITOS GERAIS E APLICAÇÕES.....	14
2.1.1	Polipropileno	15
2.1.2	Processo de combustão	17
2.1.3	Teste de flamabilidade.....	20
2.1.3.1	Norma de UL 94.....	21
2.1.3.2	Índice limite de oxigênio (LOI).....	23
2.1.3.3	Calorímetro de cone.....	24
2.2	RETARDANTES DE CHAMA.....	25
2.3	TIPOS DE RETARDANTES DE CHAMA.....	26
2.3.1	Retardantes de chama halogenados.....	27
2.3.2	Retardantes de chama não-halogenados.....	29
2.4	LIGNOSULFONATOS.....	29
2.5	Lignosulfonatos como retardante de chama.....	30
2.6	MATERIAIS INORGÂNICOS UTILIZADOS COMO RETARDANTES DE CHAMA.....	31
2.7	UTILIZAÇÃO DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	32
2.7.1	Dióxido de titânio como retardante de chama.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35

3.1	MATERIAIS.....	35
3.2	MÉTODOS.....	35
3.2.1	Processamento.....	36
3.2.1.1	Reômetro de torque.....	37
3.2.1.2	Moldagem por compressão.....	37
3.2.3	Caracterização.....	37
3.2.3.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	37
3.2.3.2	Massa específica.....	38
3.2.3.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	38
3.2.3.4	Flamabilidade.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	39
4.2	MASSA ESPECÍFICA.....	41
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	42
4.4	REAÇÃO AO FOGO.....	44
5	CONCLUSÃO.....	48
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
	REFERÊNCIAS	50

RESUMO

Os incêndios são causadores de danos a vida e prejuízos financeiros. Tendo em vista a elevada flamabilidade dos materiais poliméricos e seu crescente uso pela indústria, estudos mais aprofundados para diminuir sua flamabilidade tornam-se. Este trabalho busca desenvolver amostras de polipropileno com adição de diferentes retardantes de chamas não halogenados. Os retardantes de chama escolhidos foram o lignosulfonato de sódio e o dióxido de titânio. Para a preparação das amostras, utilizou-se um reômetro de torque seguido de moldagem por compressão. Os materiais foram avaliados por meio de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV), massa específica, análise termogravimétrica (TGA) e reação ao fogo. O desenvolvimento das amostras consistiu na formulação de seis diferentes composições, PP, PP/50TiO₂, PP/50LGNa, PP/37,5TiO₂/12,5LGNa, PP/25TiO₂/25LGNa e PP/12,5TiO₂/37,5LGNa. Na avaliação por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV) pode-se observar que o PP apresenta uma superfície plana e homogênea enquanto que as amostras com TiO₂ apresentam alterações na morfologia do PP e as amostras com LGNa estão bem dispersas na matriz polimérica, mas sem ocorrer adesão. Nos ensaios de massa específica pode-se observar que as amostras têm potencial para aplicação como placas divisórias na construção civil, uma vez que a adição das cargas não acarretou em aumento expressivo dessa propriedade. A análise termogravimétrica demonstrou que a adição do TiO₂ 50% em m/m acarreta em um aumento da temperatura de 3% de perda de massa, quando comparado a amostra de PP. Enquanto que a adição do LGNa 50% em m/m apresentou redução tanto na T_{3% PD} quanto na T_{Pico 2} quando comparada ao PP. No entanto, as amostras não apresentaram condições favoráveis no teste de reação ao fogo, não sendo possível classificar as amostras conforme a norma UL-94.

Palavras-chave: retardante de chama, lignosulfonato de sódio, dióxido de titânio, polipropileno, termogravimetria.

ABSTRACT

Fires cause damage to life and financial losses. In view of the high flammability of polymeric materials and their growing use by industry, further studies to reduce their flammability are required. This work seeks to develop samples of polypropylene with the addition of different non-halogenated flame retardants. The flame retardants of choice were sodium lignosulphonate and titanium dioxide. For sample preparation, a torque rheometer was used, followed by compression molding. The materials were evaluated by field emission scanning electron microscopy (SEM), specific mass, thermogravimetric analysis (TGA) and fire reaction. The development of samples consisted of the formulation of six different compositions, PP, PP/50TiO₂, PP/50LGNa, PP/37,50TiO₂/12,5LGNa, PP/25TiO₂/25LGNa and PP/12,5TiO₂/37,5LGNa. In the evaluation by field emission scanning electron microscopy (SEM) it can be observed that PP has a flat and homogeneous surface while samples with TiO₂ show changes in PP morphology and samples with LGNa have a smooth appearance and are well dispersed in the polymer matrix, but no adhesion occurs. In the specific mass tests, it can be observed that the samples have potential for application as dividing boards in civil construction, since the addition of loads did not result in a significant increase in this property. Thermogravimetric analysis demonstrated that the addition of TiO₂ 50% by mass leads to temperature increase of 3% of mass loss, when compared to the PP sample. While the addition of LGNa 50% in mass showed a reduction in both T_{3% Pd} and T_{peak 2} when compared to PP. However, the samples did not show favorable conditions in the fire reaction test, and it was not possible to classify the samples according to the UL-94 standard.

Keywords: flame retardant, sodium lignosulfonate, titanium dioxide, polypropylene, thermogravimetry.

1 INTRODUÇÃO

A história da humanidade está interligada ao talento do homem em desenvolver alternativas e respostas para uma vida melhor. Isso pode ser observado na evolução nos campos científicos e tecnológicos nas áreas de saúde, comunicação, transporte entre outras (Nunes; Lopes, 2014).

Os materiais poliméricos têm alto potencial de inflamabilidade. A busca pela redução da inflamabilidade dos polímeros é um problema constante devido às perdas financeiras e os problemas ecológicos que sua queima acarreta (TROMBINI, 2004). Desta forma, são utilizados aditivos retardantes de chama para conceder características antichamas aos polímeros.

Os retardantes de chama mais utilizados são compostos que contêm fósforo, nitrogênio, silício e halogênios. Apesar de serem excelentes retardantes de chama, os compostos halogenados no momento que são inflamados são classificados de alto risco para o meio ambiente e também para os seres humanos, seu uso em alguns casos pode ser restrito ou proibido (PIERONI, 2017).

Em 2006 a união europeia criou a lei 1907/2006 que tem como objetivo a autorização, regulamentação e restrição de produtos químicos. Esta lei busca reduzir o consumo de produtos químicos que são capazes de causar doenças aos seres humanos e poluir o meio ambiente. Com esta lei, ficaram restritos alguns retardantes de chama que contêm bromo na sua formulação (EUROPEAN UNION, 2006).

Um dos maiores problemas na utilização de compostos não halogenados é a grande quantidade que deve ser incorporada aos polímeros (TROITZSCH, 2004). Nos últimos anos as pesquisas de retardantes de chama que não possuem metais halogenados vêm crescendo. Os metais halogenados apresentam caráter tóxico e podem contaminar o meio ambiente. Tendo em vista atender as leis ambientais o uso de produtos de origem natural e renovável como aditivos retardantes de chama vêm ganhando destaque. Conforme Prieur (2016), Martins (2013) e Zanatto (2018) os retardantes de chama de fonte renovável vêm substituindo os retardantes de chama tradicionais que são altamente poluidores e provocam risco a humanidade.

Com base neste cenário, o presente trabalho traz como proposta a utilização do lignosulfonato de sódio e do dióxido de titânio como retardante de chama em polipropileno.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de lignosulfonato de sódio e dióxido de titânio como aditivos retardantes de chamas em polipropileno.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) analisar o efeito do lignosulfonato de sódio e dióxido de titânio na flamabilidade do polipropileno;
- b) avaliar o efeito de diferentes teores de incorporação lignosulfonato de sódio e dióxido de titânio nas propriedades físicas, morfológicas e térmicas dos compósitos desenvolvidos;
- c) verificar dentre os teores avaliados aquele que oferece melhor performance para suspender o avanço ou impedir que a chama aconteça.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS: MERCADO E APLICAÇÕES

Os polímeros surgiram para solucionar problemas em virtude das mudanças tecnológicas. Devido à utilização dos polímeros os tablet e smartphones podem ser leves, os veículos são eficazes e econômicos, os alimentos têm uma durabilidade maior e não ocorre o desgaste de próteses (NUNES; LOPES, 2014).

O termo polímero surgiu em 1832 implementado pelo famoso químico alemão J.Berzelius, que criou um nome para diferenciar moléculas orgânicas com os mesmos componentes químicos. O início da fabricação de polímeros ocorreu com a vulcanização da borracha (NUNES; LOPES, 2014).

Os polímeros têm facilidade para entrar em combustão quando expostos a uma fonte de calor. Não é uma tarefa fácil torná-los mais resistentes ao fogo, pois demanda controle de suas propriedades químicas, térmicas, além de possíveis modificações na sua estrutura química (NUNES, 2010).

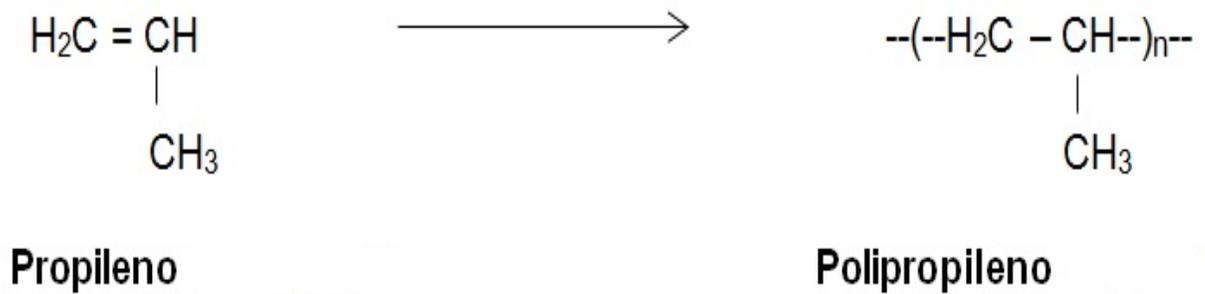
Os polímeros podem ser classificados de acordo com alguns parâmetros. Os principais são sua estrutura química, seu método de preparação, suas características tecnológicas e o comportamento de sua estrutura (CANAVEROLO, 2002). O resultado desta classificação, de maneira geral, são os termoplásticos, termorrígidos e os elastômeros. Os termoplásticos têm características de fluir e amolecerem quando submetidos ao aumento de temperatura e solidificam quando resfriados. Os termorrígidos, por sua vez, apresentam ligações cruzadas que impedem sua reciclagem em larga escala. Os elastômeros sofrem elevada deformação a temperatura ambiente (AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006).

Os polímeros estão presentes em vários produtos do cotidiano. Os polímeros mais consumidos no Brasil em 2017 foram polietileno (PE) com 31,95%, seguido do polipropileno (PP) com 21,6%, em terceiro lugar está o policloreto de vinila (PVC) com 13,6%, o polietileno tereftalato (PET) com 8,1%, logo após está poliestireno (PS) com 6,7% e por fim os polímeros de engenharia com 6,6%. Outros polímeros que somam 11,45% do volume total, que são principalmente os materiais poliméricos reciclados, PET, PS, EPS e EVA (ABIPLAST, 2017).

2.1.1 Polipropileno

O Polipropileno (PP) é um polímero bastante estudado e aplicado, uma vez que apresenta propriedades, físicas, mecânicas e químicas. Há diferentes tipos de PP e suas propriedades de aditivção fazem com que o polipropileno possa ser utilizado de inúmeras formas. O PP é obtido através da polimerização do propileno, como mostrado na Figura 1 (NUNES, LOPES, 2014).

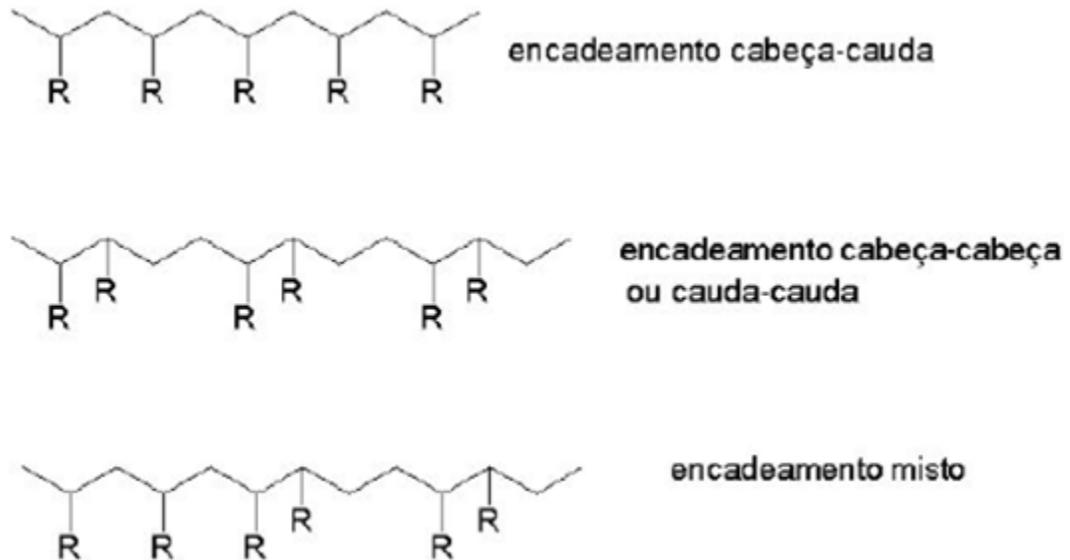
Figura 1 – Reação de polimerização do polipropileno.



Fonte: Adaptado de NUNES, LOPES (2014).

A configuração da macromolécula é definida pela maneira que os elementos monoméricos se ligam para ocorrer mudanças na configuração de um polímero, e para quebrar as ligações químicas primárias, que interferem na degradação do polímero. Ocorrem três tipos de configuração polimérica conforme Figura 2 (NUNES, LOPES, 2014).

Figura 2 – Esquema de adição do polipropileno para o desenvolvimento da cadeia de PP.

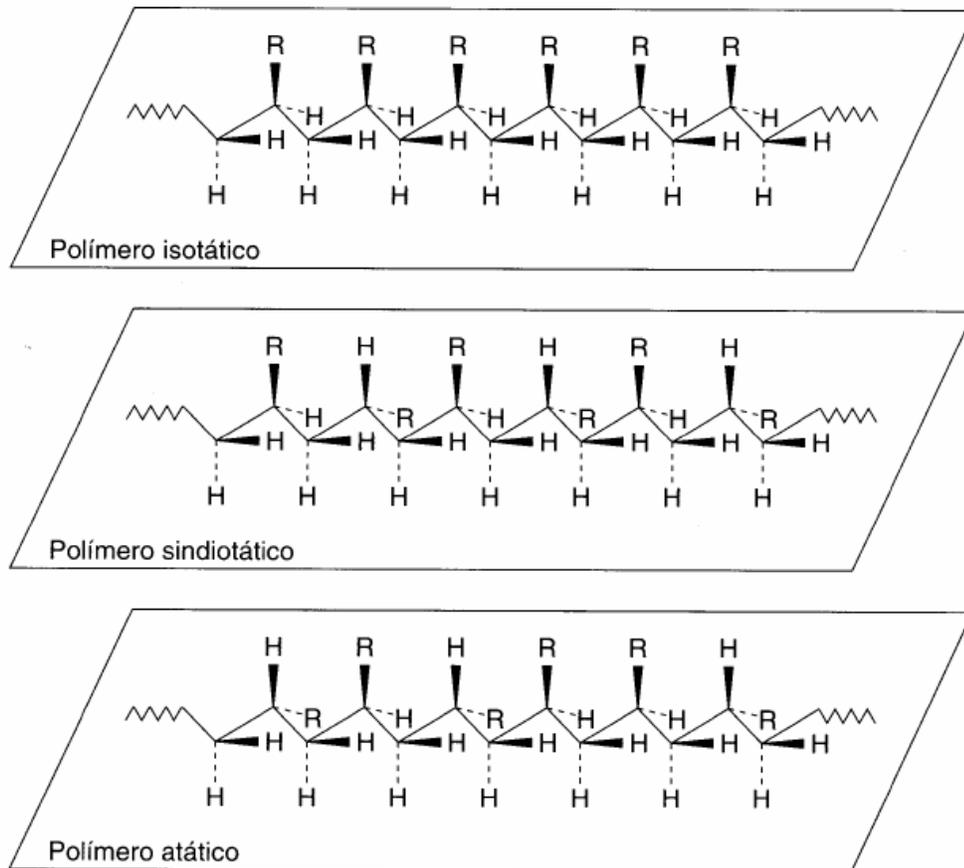


Fonte: Adaptado de NUNES, LOPES (2014).

O encadeamento possui de forma preferencial cabeça- cauda, no decorrer do crescimento da cadeia, os itens são sempre adicionados da mesma forma sendo sempre o carbono (cabeça) do monômero que se liga ao radical. O encadeamento cabeça-cabeça ou cauda- cauda é sempre o outro carbono que se liga ao carbono radical da cadeia em crescimento (NUNES, LOPES, 2014).

O PP apresenta três formas estruturais, sendo denominadas isotático, sindiotático e atático. O isotático apresenta cadeia com todos os grupos metila posicionados para o mesmo lado, essa estrutura é apresentada no polipropileno comercial. No sindiotático os grupos metila estão posicionados de forma aleatória em ambos os lados da cadeia. Enquanto que o atático não apresenta cristalinidade sendo considerado um polímero amorfo figura 3 (ZHANG, 2003; MOORE, 1995). As diferentes formas estruturais do polipropileno podem ser observadas na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura do polipropileno



Fonte: Trombini (2004).

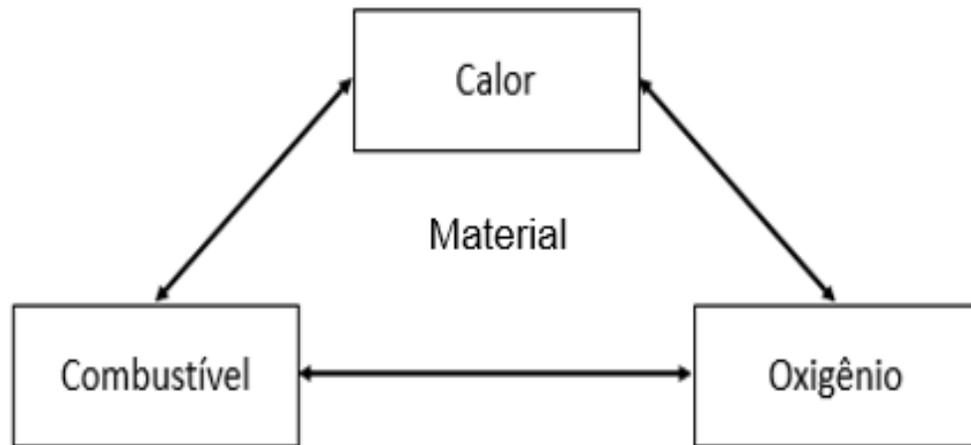
Quando aditivos antichamas são incorporados no PP, observa-se uma redução na resistência à tração do material quando comparado ao polímero puro. A principal justificativa para a redução nas propriedades mecânicas é a baixa interação entre o retardante de chama e o polímero, devido à diferença de polaridade dos compostos. Por consequência, acaba não ocorrendo à interação química entre os materiais (NUNES, 2010).

2.1.2 Processo de combustão

O triângulo de fogo mostrado na Figura 4 é composto pelo calor, combustível e oxigênio. No momento que um dos três elementos é retirado o fogo é extinto. O

processo de combustão envolve uma reação química fortemente exotérmica. (RABELLO, 2011).

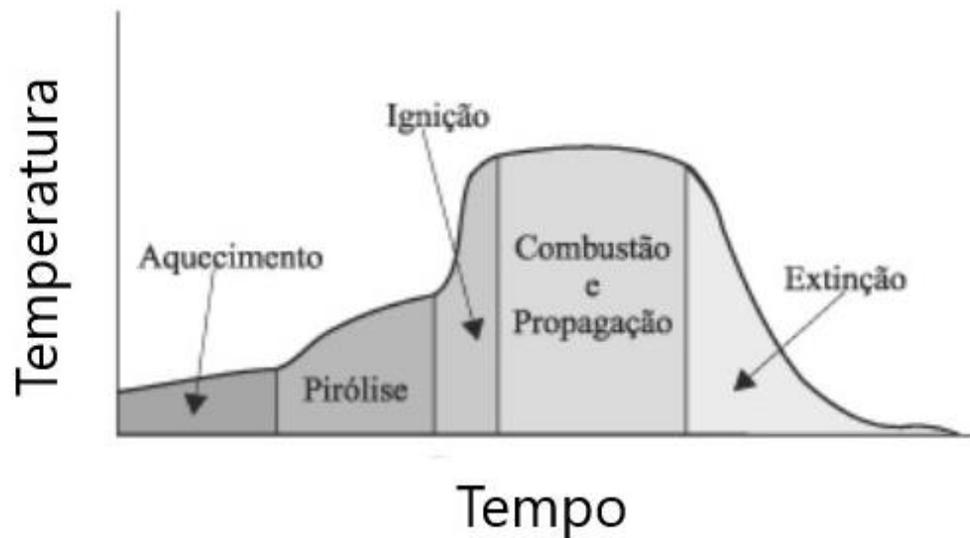
Figura 4 – Esquema representando o triângulo de fogo



Fonte: Morgan e Wilkie (2010)

O processo de combustão é determinado em cinco estágios básicos: o aquecimento, a pirólise, a ignição, a propagação e a extinção, podem ser visualizados na Figura 5 (RABELLO, 2011). Durante o processo de combustão do polímero acontece a liberação de gases e fumaça que possuem diversos elementos químicos que podem inflamar, acontece também a liberação de gases tóxicos que podem prejudicar os seres vivos que entram em contato com esses gases (BRYDSON, 2000).

Figura 5 – Estágios de combustão



Fonte: RABELLO (2011).

No início do processo é fornecido calor ao material por uma fonte externa. A velocidade origina-se do tipo de polímero e da temperatura (RODOLFO JR, 2006). O aquecimento promove uma modificação no estado do material, com o amolecimento e possível fusão (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

No segundo estágio denominado pirólise ou decomposição, acontece a fragmentação de moléculas de pequena massa molar, causando a liberação de pequenas moléculas de gases combustíveis e não combustíveis em torno do elemento. O processo é dificultado em polímeros com grande estabilidade térmica, acarretando mais tempo nesta etapa (ALMEIDA, 2015).

A terceira etapa é chamada de ignição. Nesta etapa os gases combustíveis sofrem ignição. A quantidade de gases inflamáveis deve ser alta, a inflamabilidade depende da composição química e da densidade do material. Quanto maior a área superficial da peça, mais veloz a ignição (GALLO; AGNELLI, 1998).

A ignição é facilitada em polímeros provenientes da celulose e ocorre com maior dificuldade nas resinas termorrígidas fenólicas e melamínicas. Os polímeros termorrígidos têm maior resistência à ignição devido à presença de ligações

cruzadas, já que essas reduzem a quantidade de produtos voláteis. A temperatura de início de decomposição é sempre menor que a temperatura de ignição e depende do tipo de cada material polimérico, como pode-se observar na Tabela 1 (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Tabela 1 – Temperatura de decomposição de alguns polímeros

Polímero	Início de decomposição (°C)	Ponto de combustão (°C)
Polipropileno	320	350
Polietileno	340	350
Poliestireno	300	490
PVC	200	450

Fonte: Adaptado de DE PAOLI; RABELLO (2013)

A quarta etapa é chamada de propagação. Neste estágio, a combustão torna-se constante. Isto acontece caso o suprimento de gases combustíveis e oxigênio seja mantido, já que ambos são necessários para promover a reação de combustão (ALMEIDA, 2015), conforme apresentado anteriormente na Figura 4.

Na quinta etapa ocorre a extinção da chama. Com a diminuição do oxigênio e também do combustível a propagação da chama gradativamente também sofre um decaimento. Ocorre o enfraquecimento da chama até ocorrer a sua extinção (RABELLO, 2011).

2.1.3 Teste de flamabilidade

A flamabilidade dos materiais poliméricos pode avaliada por meio de ensaios em larga escala. Entretanto, estes ensaios demandam tempo. Os testes de flamabilidade são executados conforme a utilização do material polimérico, podendo ser necessário realizar um ou mais testes (GALLO; AGNELLI, 1998).

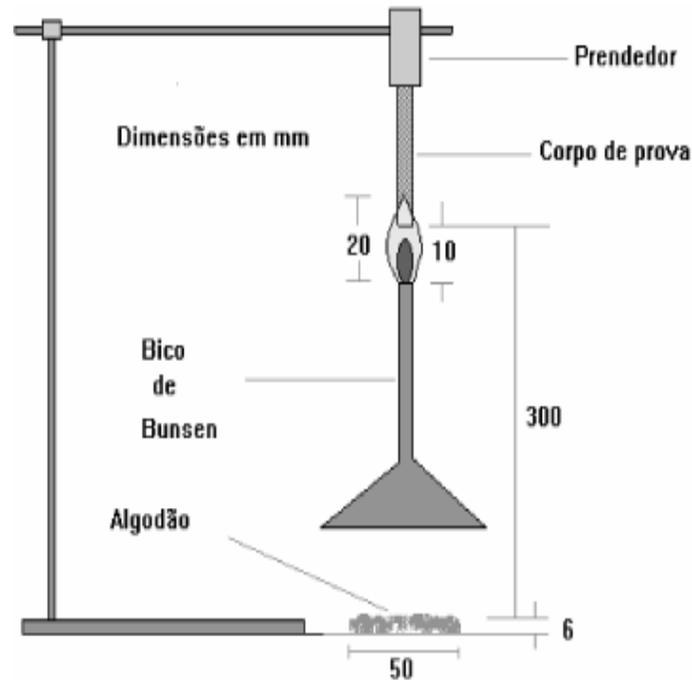
Na literatura são encontrados três testes de flamabilidade: classificação conforme a norma UL94, índice limite de oxigênio (LOI), teste com calorimetria de cone (Martins, 2014).

2.1.3.1 Norma UL 94

A norma UL94, (Underwrites Laboratories, 2006) possui vários testes de flamabilidade para polímeros, entre eles a prática de queima horizontal e vertical. No teste de queima horizontal denominado de UL94-H, a amostra é posicionada na horizontal em relação ao fogo. O teste na vertical consiste em verificar aptidão do material em propagar as chamas na mesma direção em que ocorre a queima. Este teste é mais aceito internacionalmente, nele é medida a velocidade de propagação da chama e a capacidade de ignição. Conforme a norma, o material pode ser classificado de acordo com alguns parâmetros, tais como o tempo de combustão e o gotejamento da amostra, por exemplo, já que esses fatores indicam a capacidade de extinção da chama e a baixa flamabilidade.

Para realização do teste um chumaço de algodão é colocado 300 mm abaixo do corpo de prova para detectar a combustão por gotejamento, como mostrado na Figura 6. A chama é colocada na amostra por 10 s e, posteriormente, removida, após é registrado o tempo de autocombustão. Se a chama se extinguir é realizada uma segunda aplicação na amostra (GALLO; AGNELLI, 1998).

Figura 6 – Equipamento para ensaio de queima vertical (conforme a norma UL94-V)



Fonte: GALLO; AGNELLI (1998).

Devem ser preparados cinco corpos de prova do material a ser testado, e com a coleta dos dados é possível obter a classificação do material. Conforme a Tabela 2 pode-se verificar os critérios de avaliação para o teste de queima vertical conforme norma UL94 (NORMA UL94, 2006).

Tabela 2 – Avaliação para testes de chama

	V-0	V-1	V-2
Tempo pós-combustão após incêndio	≤ 10s	≤30s	≤30s
Soma de todos os tempos pós-combustão (10 correspondências)	≤ 50s	≤250s	≤250s
Tempo de pós-combustão e pós-luminescência das amostras após a (s) segunda (s) chama (s)	≤30s	≤60s	≤60s
Gotejamento (ignição por algodão)	não	não	um
Queima completa da amostra	não	não	não

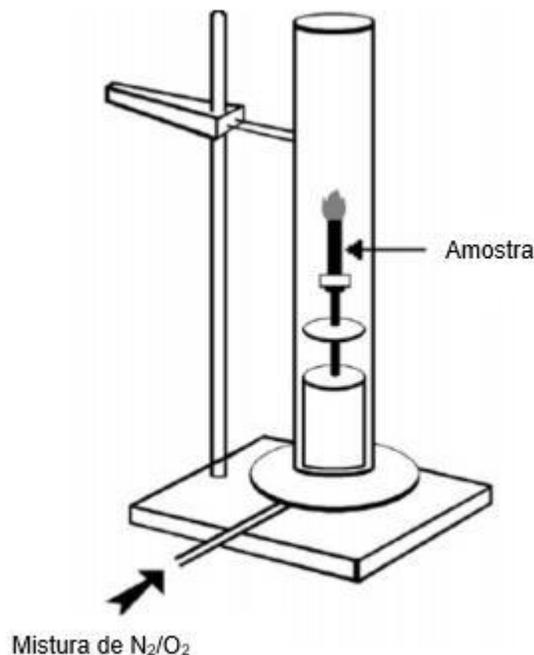
Fonte: Adaptada de norma UL94 (2004)

2.1.3.2 Índice Limite de Oxigênio (LOI)

O LOI mede a capacidade de o material sofrer ignição no limite de falta de oxigênio. Quanto menor for seu valor, será mais fácil do material sofrer ignição. O índice de oxigênio refere-se a capacidade dos materiais produzirem radicais livres de elevada energia. A temperatura ambiente afeta o teste, ou seja, conforme a temperatura ambiente aumenta o teste desloca-se para valores cada vez menores (GALLO; AGNELLI, 1998).

A análise é padronizada internacionalmente conforme a norma ASTM D28863. O aparato utilizado no ensaio está mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Sistema para teste de LOI



Fonte: Adaptado de KILIARIS; PAPASPYRIDES (2010).

A princípio os ensaios exploratórios, testam as concentrações de oxigênio na mistura de oxigênio (O_2) nitrogênio (N_2). O equipamento de teste é constituído de um

tubo de vidro, onde a amostra é introduzida na posição vertical, sendo adicionada a mistura de $O_2 \setminus N_2$ e disponibilizada uma chama no topo da amostra. O valor de LOI é medido conforme o O_2 utilizado, quanto mais oxigênio utilizado maior é o valor de LOI (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010).

Na amostra irá ocorrer a extinção da chama em menos de 3 min ou quando for consumido 5 cm do material. Este teste não é considerado ideal, mas fornece resultados numéricos que servem para seleções dos materiais (MARTINS, 2014).

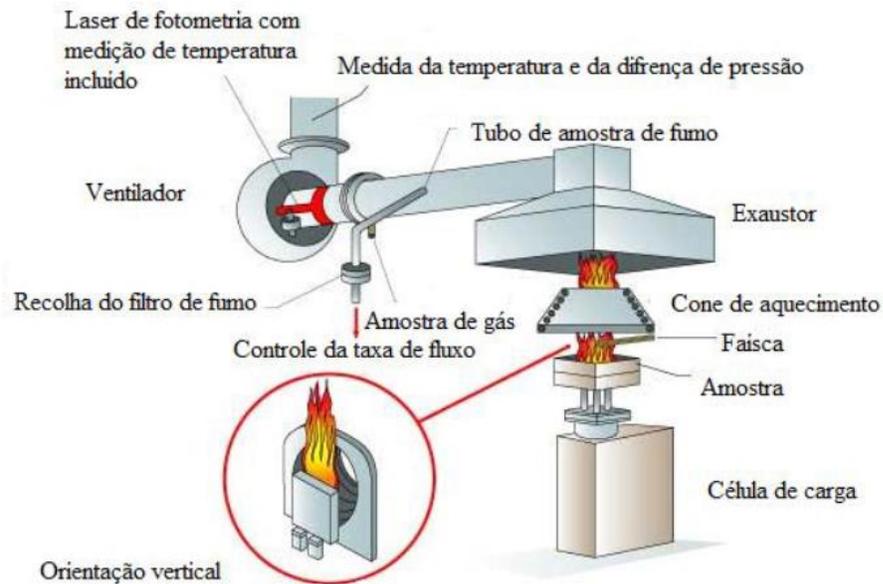
2.1.3.3 Calorímetro de cone

Desenvolvida pelo instituto nacional de padrões e tecnologia (NIST), a calorimetria do cone, mede o consumo de oxigênio durante a combustão. Pelo consumo de oxigênio é calculada a liberação de calor. Expostas a um fluxo contínuo de calor proveniente de uma fonte cônica as amostras são colocadas à combustão por uma faísca de ignição (MARTINS, 2014).

Através dos ensaios de calorimetria de cone pode-se medir o tempo de ignição e de extensão de chama, a taxa de liberação de calor e de perda de massa, o pico da taxa de liberação de calor, o calor total liberado, o peso residual, a liberação de fumaça e de monóxido de carbono total. O teste é feito conforme norma ASTM E-1354, 2011 (MARTINS, 2014).

A amostra para o teste de calorimetria de cone tem dimensões de 100x100 mm e de 50 mm de espessura. O teste mede o consumo de oxigênio no período da combustão. O calor tem origem em uma fonte cônica, a amostra é colocada em contato com o calor conforme podemos visualizar na Figura 8.

Figura 8 – Vista esquemática de equipamento de teste de calorimetria de cone



Fonte: Martins (2013).

Dos dados recolhidos os mais importantes são o HRR que é conhecido como a força motriz para o fogo, e o pHRR que é considerado o ponto exato em uma combustão onde o calor se propaga ou queima objetos próximos (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010).

Conforme Morgan e Bundy (2007) apresentaram um trabalho onde comparam os ensaios realizados pela norma UL 94 e pela calorimetria de cone. De modo imperfeito pode-se classificar os materiais em V-0/V-1 para taxa de liberação de HRR de 400 kW/m^2 e V-2 para valores mais altos de 400 kW/m^2 .

2.2 RETARDANTES DE CHAMA

O aumento da população e o crescimento da produção de novos produtos ocasionaram a industrialização e utilização de uma gama de polímeros. Os polímeros são compostos de carbono e, portanto, são inflamáveis. A utilização de retardantes

de chama data de 450 a.C, onde os egípcios, utilizavam alume como retardante de chama na madeira. Na atualidade são encontrados mais de 175 produtos químicos categorizados como retardantes de chama, eles dividem-se em quatro grupos: os inorgânicos, os orgânicos, os organofosforados e os a base de nitrogênio (PIERONI, 2017).

Os aditivos que são utilizados em polímeros devem atender uma série de requisitos, devem ser utilizados em pequena quantidade, fornecer resultado durador, ser integrado ao polímero de forma fácil, não possuir efeito corrosivo, não ocasionar diminuição nas propriedades mecânicas, não reagir com o polímero durante o processo e não gerar fumaça ou apresentar toxicidade. É necessário utilizar a formulação mais adequada para cada polímero, e utilizar de combinações de aditivos retardantes de chama (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

2.3 TIPOS DE RETARDANTES DE CHAMA

Os retardantes de chama têm com principal função inibir, retardar e suprimir o processo de queima. Isso ocorre quando o aditivo promove a extinção por meio de ação química ou física. Os mecanismos de inibição de chama podem ocorrer de forma simultânea, mas de forma geral a interferência química é mais efetiva em relação à interferência física (ALMEIDA, 2015; DE PAOLI; RABELLO, 2013).

As ações físicas para retardantes de chama podem ocorrer por resfriamento. Neste dispositivo dá-se início o desenvolvimento do processo endotérmico, que resfria a substância a temperaturas menores daquelas em que ocorre a pirólise, por construção de película protetiva, onde durante a queima ocorre a formação de uma camada conseqüente da não combustão do aditivo. A camada protetora pode ser gasosa ou líquida, inibindo a formação da pirólise e reduzindo a formação de gases combustíveis. Outra forma ocorre por diluição onde ocorre a mistura de aditivos que liberam gases inertes diminuindo o oxigênio ao redor da peça (ALMEIDA, 2015; MORGAN; WILKIE, 2010).

As ações químicas têm como objetivo provocar reações químicas para promover o retardamento e a extinção da chama. As mais significativas ocorrem nas fases gasosas e sólidas. Na fase gasosa o retardante de chama impede a atividade

dos radicais livres, ocasionando um resfriamento de todo o sistema. Na fase sólida ocorrem dois processos. Um deles é a aceleração do fragmento do polímero causando um aumento da pressão onde ocorre a escassez de combustível na região próxima a chama onde pode ocorrer a diminuição de queima ou até sua extinção. No processo seguinte de formação de camada protetora gera-se película de carbono proveniente da reação química (ALMEIDA, 2015).

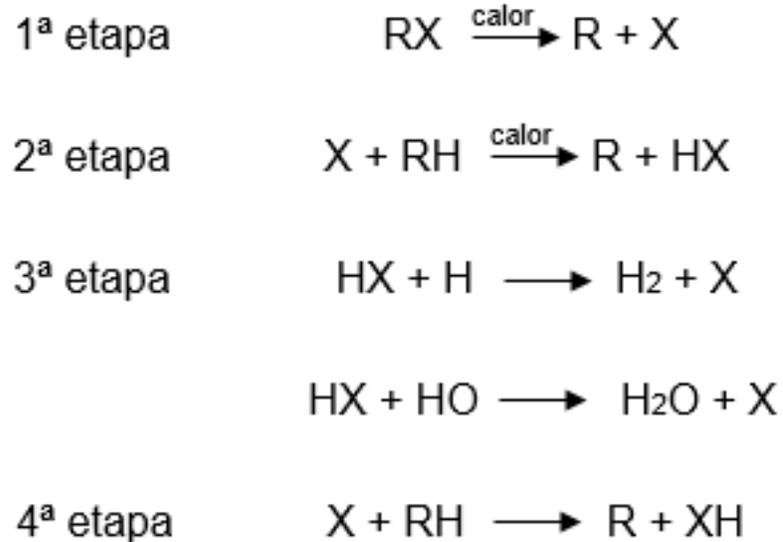
2.3.1 Retardantes de chama halogenados

Os retardantes de chama halogenados são os compostos que existem há mais tempo e são os mais utilizados. Geralmente podem ser clorados ou bromados. Adaptam-se aos materiais poliméricos e aplicações, apresentando um excelente desempenho contra a propagação das chamas (DE PAOLI, RABELLO, 2013). São compostos carbohalogenados de fórmula geral RX , onde X é um halogênio e R é um radical orgânico, que atua no mecanismo dos radicais livres na fase gasosa e que dá origem ao desenvolvimento da combustão (GALLO; AGNELLI, 1998).

Os retardantes de chamas halogenados com maior eficiência são o iodo, o bromo, o cloro e o flúor na ordem teórica, mas na prática só os bromados e clorados têm efeito de retardantes de chamas, visto que a energia de ligação entre carbono e iodo ou carbono e flúor é muito grande, impossibilitando a quebra para a combinação com os radicais livres. O mecanismo de ação dos retardantes de chama tem como fundamento a decomposição da macromolécula carbônica no decorrer da combustão, onde os radicais livres unem-se ao oxigênio, que podem formar gases combustíveis para a reação com o oxigênio e a continuação da combustão. Mas, se a formação dos radicais livres for impedida, a combustão será cessada (ALMEIDA, 2015).

Formados na etapa inicial os radicais de elevada energia HO e H são neutralizados pelos compostos carbohalogenados, através dos mecanismos de ação como pode-se verificar na Figura 9 (NUNES, 2010).

Figura 9 – Mecanismo de ação dos compostos carbohalogenados.



Fonte: Adaptado de GALLO; AGNELLI (1998).

Na primeira etapa os radicais halogenados reagem com a ligação C-H formando o ácido halogênico. O ácido reage com os radicais de elevada energia, estabilizando e finalizando o mecanismo (GALLO; AGNELLI, 1998).

Os radicais H e HO são trocados pelos radicais halogenídricos de baixa energia X, que não conseguem manter as reações de combustão. O ácido halogenídrico é o real retardante de chamas (RABELLO, 2011).

Na quarta etapa o ácido é regenerado pelas reações do radical halogenídrico. O ácido halogenídrico não é consumido no decorrer do processo e atua como catalisador (GACHTER, 1993).

Os compostos bromados são mais eficientes que os compostos clorados, sendo utilizados em pequenas quantidades, não sendo afetadas as propriedades mecânicas dos polímeros, podendo ser utilizados em elevadas temperaturas (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

A queima de polímeros que possuem retardantes de chama halogenados possui poder de corrosão sobre os equipamentos, uma vez que produzem

quantidade significativa de substâncias perigosas que são expostas junto com a fumaça (GALLO; AGNELLI, 1998).

2.3.2 Retardantes de chama não- halogenados

Os retardantes de chama não halogenados popularizaram-se na Europa e Estados Unidos. Este fato ocorreu, devido a preocupação dos impactos ambientais e da saúde da população com a utilização dos derivados de fósforo, melaninas e cargas inorgânicas entre outros que geram menos fumaça e não produzem gases tóxicos (NUNES, 2010).

Quando inflamados, os compostos fósforo dividem-se e reagem com os polímeros, originando a camada de proteção superficial, possibilitando a formação de gases não inflamáveis e água. Por atuarem como plastificantes estes aditivos são mais utilizados em PVC (RABELLO, 2011).

O polifosfato de melamina é um retardante de chama inorgânico, sem halogênios e não reativo, sua decomposição é endotérmica com temperatura superior a 350°C (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009). Ao longo de sua decomposição reage com o polímero, criando uma película superficial carbonizada, que impede o acesso da chama até o polímero (MACHADO, 2017).

O polifosfato de amônio (APP) é estável e não volátil a temperatura ambiente, mas em contato com a água sofre hidrólise, originando fosfato de mono-amônio. Na temperatura de 150 a 300°C ocorre o início de sua decomposição térmica. O ácido fosfórico é o produto formado em sua decomposição. O APP é o retardante de chama não halogenado normalmente utilizado em termoplásticos como, polietileno e polipropileno (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009; DE PAOLI; RABELLO, 2013).

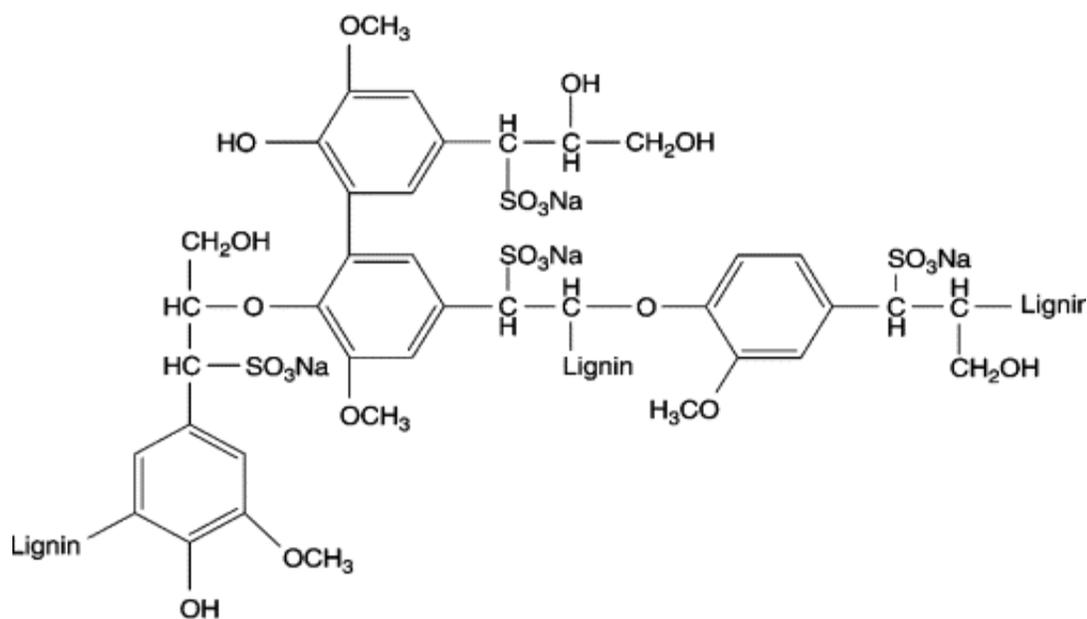
2.4 LIGNOSULFONATOS

O lignosulfonato (LS) é utilizado a partir da década de 1930 como plastificantes (POUTEAU, 2003). O lignosulfonato pode ser utilizado como material aditivo em indústrias de perfuração de petróleo, indústria têxteis, pode ser utilizado como material de ligação em cerâmica (SYAHBIRIN, 2012).

Os anéis aromáticos são predominantes da estrutura molecular do lignosulfonato, pois sua estrutura é associada ao produto de origem a lignina. Devido ao posicionamento dos ácidos sulfônicos em sua dimensão a carga molecular do lignosulfonato é predominantemente negativa. Em sua estrutura química os hidrocarbonetos são responsáveis pelas propriedades hidrofílicas (FREDHEIM; CHRISTENSEN, 2003).

Os lignosulfonatos são macromoléculas ramificadas e são formadas de fenilpropano ligadas de forma irregular por ligações de éter ou C-C. Na Figura 9 são apresentados as possíveis ligações e os padrões de modificações nas moléculas (ROUSSEL, 2012).

Figura 10 – Estruturas químicas dos lignosulfonatos



Fonte: ROUSSEL (2012).

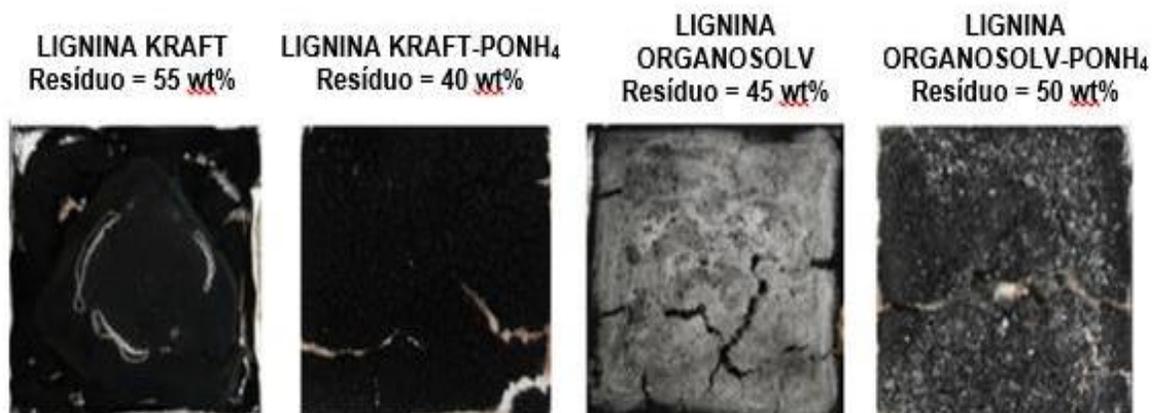
2.5 Lignosulfonatos como retardante de chama

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com a utilização da lignina como retardante de chama. Prieur *et al.* (2016) incorporaram a lignina em acrilonitrila butadieno-estireno (ABS) e verificaram a capacidade da lignina como retardante de chama. Para obter um desempenho melhor a lignina foi fosforilada. Ocorreu um

aumento da camada protetora que reduz a queima do polímero. De acordo com Prieur *et al.*(2016) lignina fosfórica é um favorável retardande de chama biológico.

Costes *et al.*(2016) incorporaram a lignina em poliácido láctico (PLA). A estrutura molecular da lignina e modificada quimicamente para ser utilizada como retardante de chama, onde realizaram a incorporação de nitrogênio e fósforo em duas etapas. Foram utilizadas duas lignina distintas, a kraft e a ligninas de organossolv, ocorreu os testes com 20% em massa. Na lignina não tratada ocorreu a ação retardadora pela formação de *char* (Figura 11). Na Lignina tratada por nitrogênio e fósforo ocorreu a degradação térmica do PLA, e um aumento nas propriedades de retardante de chama.

Figura 11 – Obtenção de imagens após teste de calorimetria do cone



Fonte: Adaptado de COSTES (2016).

Liu *et al.* (2016) desenvolveram um retardante de chama com formulação biológica. A lignina foi modificada com a incorporação de fósforo, nitrogênio e cobre. A lignina modificada obteve melhor resultado que a lignina pura. Devido a presença de fósforo e nitrogênio que são retardante de chama e do efeito catalítico do cobre.

2.6 MATERIAIS INORGÂNICOS UTILIZADOS COMO RETARDANTES DE CHAMA

Alguns compostos inorgânicos podem ser utilizados como retardantes de chama em polímeros, pois os polímeros decompõem entre 150 e 400°C e os compostos

inorgânicos são inertes e não são efetivos a esta temperatura (NUNES, 2010). Entre as retardantes de chama as mais utilizadas são o hidróxido de alumínio, o hidróxido de magnésio e o trióxido de antimônio (TROMBINI, 2004).

Utilizado em materiais processados a temperaturas menores de 250°C o hidróxido de alumínio decompõe-se endotermicamente na faixa de temperatura de 250-300°C. A decomposição contribui para diminuição da temperatura do material. Agindo como um gás de proteção o vapor da água dissolve os gases combustíveis. Conforme o Al_2O_3 é produzido na reação ocorre a formação de uma camada protetora na superfície do produto, diminuindo a difusão do oxigênio para o meio, impossibilitando a troca de calor. Quando o hidróxido de alumínio é utilizado em quantidades superiores a 30% em massa, ocorre a redução das propriedades mecânicas do material. O tratamento químico com titanatos ou silanos antes da incorporação acaba melhorando a incorporação ao polímero (NUNES, 2010).

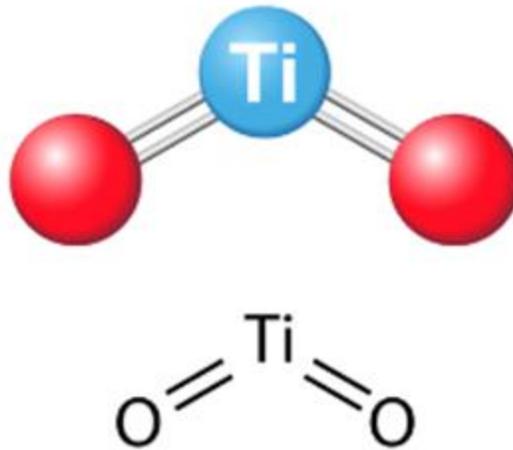
O hidróxido de alumínio apresenta três efeitos como retardante de chama. O efeito endotérmico colabora com 51%, os resíduos de óxido em média com 19% e os outros 30% são os gases liberados gradativamente (NUNES, 2010).

Com temperatura de decomposição de aproximadamente 330°C o hidróxido de magnésio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tem efeito semelhante ao hidróxido de alumínio, sendo utilizado para temperaturas elevadas e indicado para polímeros como poliésteres e poliamidas (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

O Trióxido de Antimônio embora seja eficiente sozinho tem efeito sinérgico com compostos de fósforo e outros óxidos, tais como o óxido de zinco, óxido de molibdênio e o dióxido de titânio (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

2.7 UTILIZAÇÃO DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO_2) é utilizado como pigmento branco. É uma substância estável quimicamente, de baixo custo e não apresenta toxicidade. Pode ser encontrado em três formas cristalinas, anatásio, rutilo e bruquita. Pode ser apresentado de forma natural ou preparado de forma sintética. Na Figura 12 pode-se observar a estrutura do TiO_2 (SALEIRO, 2010).

Figura 12 – Estrutura das moléculas TiO_2 

Fonte: Adaptado de Atkins (2018).

O dióxido de titânio tem ação fotocatalítica bactericida sendo empregado na indústria têxtil. O dióxido de titânio reveste o tecido com uma película fina de nanopartículas. Os elétrons reagem com o oxigênio, desenvolvendo radicais livres de oxigênio. Os radicais de oxigênio são agentes oxidantes importantes que conseguem partir os compostos de carbono por meio de reações de oxidação-redução (MONTAZER; PAKDEL, 2011).

2.7.1 Dióxido de titânio como retardante de chama

Conforme Martins (2014) os compósitos ABS GA 800 (ABS) nome comercial, polifosfato de amônio (APP), melamina (MEL), e dióxido de titânio (TiO_2) e ABS GA 800 (ABS), polifosfato de amônio (APP), melamina (MEL), argila organicamente modificada (OMMT) e dióxido de titânio (TiO_2) demonstraram redução na velocidade de propagação à chama em relação ao ABS puro que apresentou gotejamento durante a queima atingindo a queima completa. O componente ABS/APP/MEL/ TiO_2 exibiu extinção de chama depois de 20 s, ocorrendo a queima de 10 mm do corpo de prova. O componente ABS/APP/MEL/OMMT/ TiO_2 o componente queimou no decorrer de 109 s, queimando 40 mm de corpo de prova.

Zanatta *et al.*(2018) realizaram um processo de tratamento termoquímico da madeira utilizando TiO_2 . Os autores observaram a redução na inflamabilidade da madeira tratada com o dióxido de titânio. Os efeitos sinérgicos do TiO_2 a madeira proporcionam propriedades térmicas estáveis e quimicamente inertes. O efeito do retardante de chama ocorre pelo retardamento da ignição e da degradação térmica da madeira.

Conforme Avesha Afzal (2019) ao adicionar TiO_2 em compósitos de polietileno de baixa densidade ocorre uma melhor resistência ao fogo devido a formação de uma camada protetora na superfície do material exposto a chama. A película protetora formada impede a passagem do oxigênio e extingue a chama pela ausência do comburente.

Dong *et al.*(2019) incorporou partículas de TiO_2 quimicamente modificadas com silano em uma espuma de poliuretano. Os autores verificaram que a incorporação de TiO_2 acarreta na formação de uma camada de *char* na superfície da espuma, o que causa um efeito retardante de chama no material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Apresentam-se nesta etapa as metodologias e os materiais utilizados de maneira a obter e caracterizar as placas poliméricas de PP, com e sem adição de retardantes de chama.

3.1 MATERIAIS

O polipropileno utilizado foi fornecido pela empresa Braskem. Segundo informações do fabricante este homopolímero, indicado para moldagem por injeção, possui um índice de fluidez igual a 40 g/10 min (230 °C/2,16 kg) e é conhecido comercialmente como PP, grade H 103.

O Lignosulfonato de sódio (LGNa) conhecido comercialmente como Ultrazine NA foi cedido pela empresa Borregaard Lignotech Brasil sob forma de pó, este apresenta uma granulometria média de 5 µm.

Dióxido de titânio, retardante de chama não halogenado, produzido pela empresa DuPont, sob o nome Ti-Pure® R-902, que possui pureza de 91%, tamanho médio de partícula de 0,42 µm e densidade de 4,23 g/cm³.

3.2 MÉTODOS

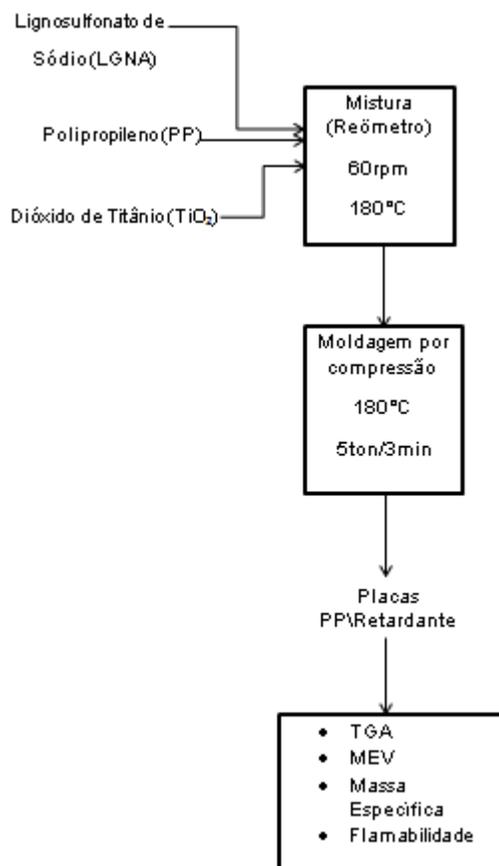
O processamento e a produção das placas e os ensaios necessários foram realizados no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) de acordo com os procedimentos a seguir.

Nesta etapa serão descritos os métodos de processamento e caracterização que foram utilizados para a produção das referidas placas de polipropileno com adição de retardantes de chama.

3.2.1 Processamento

A obtenção das placas e bem como suas respectivas caracterizações estão apresentadas no fluxograma representado na Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma da produção e caracterização das placas.



Fonte: a autora (2021).

Os materiais foram previamente secos em estufa a 80 °C por 4 h, com intuito de remover sua umidade. As placas processadas possuem composição conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição das amostras

Amostra	PP (%)	TiO₂ (%)	LGNa (%)
PP	100	0	0
PP /50TiO ₂	50	50	0
PP/50LGNa	50	0	50
PP/37,5TiO ₂ /12,5LGNa	50	37,5	12,5
PP/25TiO ₂ /25LGNa	50	25	25
PP/12,5TiO ₂ /37,5LGNa	50	12,5	37,5

Fonte: a autora (2021).

3.2.1.1 Reômetro de torque

O reômetro de torque foi utilizado a fim de proporcionar a mistura do polipropileno e dos retardantes de chama. O equipamento operou com uma rotação de 60 rpm e uma temperatura de processamento de 180 °C. O tempo de mistura foi de 3 min.

3.2.1.2 Moldagem por compressão

Após a operação de mistura dos componentes, foram moldadas placas com espessura de 3,2 mm, com o auxílio de uma prensa aquecida a 180 °C e com pressão de 5 bar por 5 min.

3.2.3 Caracterização

3.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Para analisar a superfície das amostras foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul, utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) Mira Tescan 3 com tensão de aceleração de 10 kV.

3.2.3.2 Massa específica

A determinação da massa específica foi realizada com base na norma ASTM D792-13. As amostras foram pesadas em balança analítica e após, mergulhadas em etanol e pesadas novamente. A massa específica foi obtida através da média de três medições para cada uma das amostras.

3.2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi realizada em um equipamento Shimadzu TGA – 50, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e faixa de temperatura de 23 até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

3.2.3.4 Flamabilidade

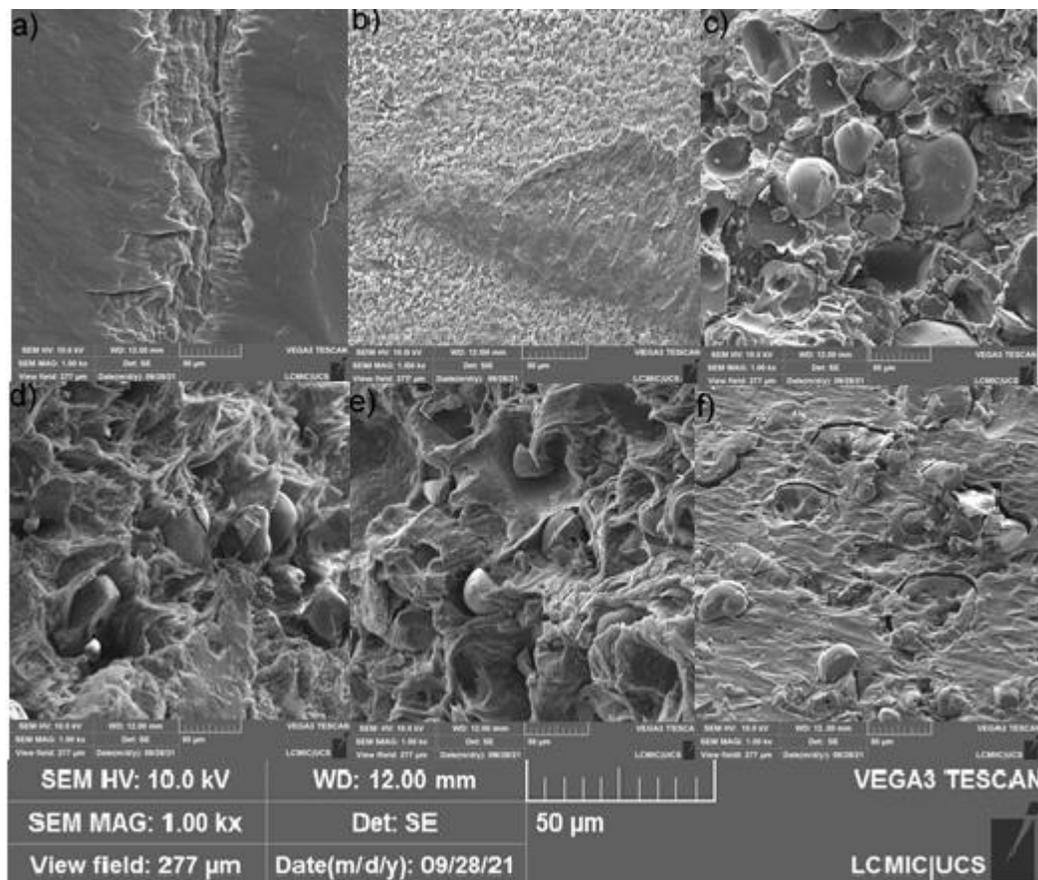
A flamabilidade do material foi avaliada com base na norma UL94. Cinco corpos de prova foram preparados, com dimensões aproximadas de 3,2 mm de espessura, 13 mm de largura e 127 mm de comprimento. O teste foi realizado com auxílio do aparato apresentado anteriormente pela Figura 6, onde os corpos de prova foram submetidos diretamente a chama.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A caracterização morfológica das amostras está apresentada na Figura 14.

Figura 14 - Micrografias (MEV-FEG) do PP (a), PP/50TiO₂ (b), PP/50LGNa (c), PP/37,5TiO₂/12,5LGNa (d), PP/25TiO₂/25LGNa (e) e PP/12,5TiO₂/37,5LGNa (f)



Fonte: a autora (2021).

Como pode ser observado na Figura 14 (a) o PP apresenta uma superfície plana e homogênea. O efeito da adição de 50% em massa de TiO₂ na amostra PP/50TiO₂ pode ser observado na Figura 14 (b). Na micrografia Figura 14 (b) é possível verificar a dispersão da carga na matriz, a adição do TiO₂ demonstra ter causado a

alteração da morfologia do PP, quando comparado a Figura 14 (a). A morfologia da amostra PP/50LGNa pode ser observada na Figura 14 (c). O LGNa, em sua maioria, é composto por partículas de formato esférico, ocorrendo uma variação entre o diâmetro destas partículas. De modo geral, as partículas de LGNa apresentam aparência lisa estão bem dispersas na matriz polimérica, mas sem ocorrer adesão, visto que é possível verificar na Figura 14(c) o arrancamento de partículas da superfície da matriz. Esse comportamento pode estar associado na natureza polar do LGNa que contrasta com a natureza apolar do PP. Na Figura 14(d) é possível verificar a morfologia da amostra PP/37,5TiO₂/12,5LGNa. É possível observar que ambas as cargas estão dispersas na matriz, contudo não ocorre adesão, como observado na Figura 14(c). A morfologia da amostra de PP/25TiO₂/25LGNa pode ser encontrada na Figura 14 (e). É possível observar que não ocorre adesão e que as cargas estão dispersas na amostra. A morfologia da amostra de PP/12,5TiO₂/37,5LGNa pode ser encontrada na Figura 14 (f). Observa-se a característica esférica das partículas de LGNa. De modo geral, as partículas apresentam dispersão e não ocorreu adesão com a matriz.

A causa mais conhecida na dificuldade de interação do LGNa com matrizes poliméricas é a diferença de polaridade entre os dois componentes. O material consiste na adição de um composto polar em uma matriz apolar. Outra causa é a interação do LGNa na matriz PP, podendo ser explicada pela presença do sódio no lignossulfonato, pois o sódio afeta a compatibilização do material, que pode ser melhorada com a adição de agentes compatibilizantes (PINHEIRO, 2014).

Segundo Chen et al., (2011), ocorre a variação da morfologia do material de acordo com o aumento da concentração da lignina alquilada em uma matriz PP. No estudo as propriedades físicas do PP a base de lignina foram avaliadas. Os autores visualizaram que a lignina está homogênea dispersa no PP este comportamento se modifica conforme o aumento da sua concentração, a aglomeração da lignina ainda predomina em partículas menores na matriz PP.

4.2. MASSA ESPECÍFICA

A Tabela 4 apresenta os resultados de massa específica para cada um dos materiais avaliados.

Tabela 4 – Massa específica do PP e das amostras com adição de TiO₂, LGNa

Amostras	Massa específica (g.cm⁻³)
PP	0,909±0,001
PP /50 TiO ₂	1,426±0,009
PP/ 50LGNa	1,060±0,003
PP/37,5 TiO ₂ /12,5LGNa	1,341±0,002
PP/25TiO ₂ /25LGNa	1,232±0,002
PP/12,5TiO ₂ /37,5LGNa	1,132±0,001

Fonte: A autora (2021).

Para a amostra na qual se realizou a adição de 50% em massa de TiO₂ a massa específica obtida foi de 1,426 g.cm⁻³. Quando comparado com a massa específica do PP houve um aumento de aproximadamente 57%. A amostra com a adição de 50% em massa de LGNa apresentou um aumento da massa específica de aproximadamente 17% em relação ao PP. O maior aumento da massa específica das amostras frente a matriz com a adição de TiO₂ está relacionada a maior massa específica do TiO₂ quando comparada a massa específica do LGNa. Conforme a literatura, a massa específica do TiO₂ é 3,88 g\cm⁻³ (SANTOS; APATI; SILVEIRA; PEZZIN, 2017), enquanto que a massa específica do LGNa é igual a 1,14 g.cm⁻³ (SCHNEIDER et al., 2021). As demais amostras apresentaram comportamento intermediário conforme a adição de diferentes quantidades de carga.

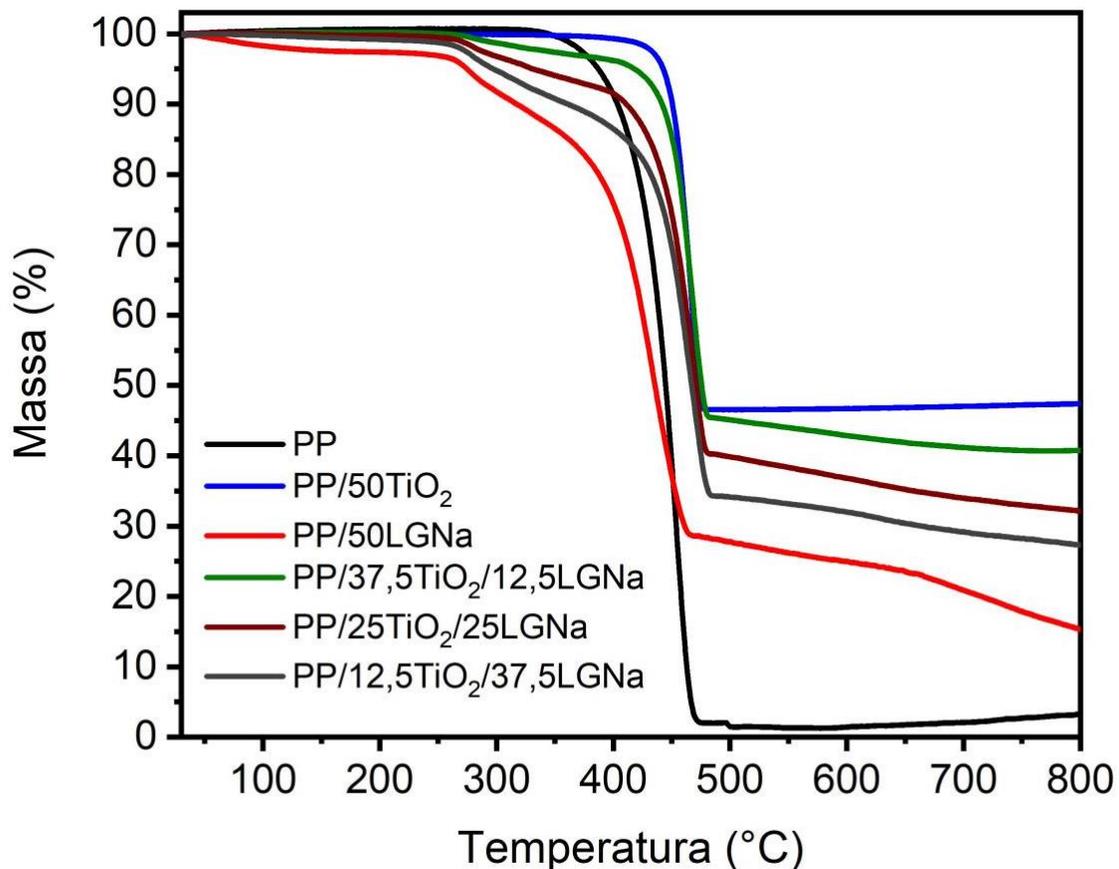
Tendo a possível aplicação deste material na construção civil foi realizada uma comparação com materiais amplamente utilizados por este setor. O gesso, de acordo com a *Material Property Data* (2019), um material bastante utilizado em placas divisórias, possui massa específica de aproximadamente 1,25 g.cm⁻³. A madeira, muito utilizada na construção civil, tem massa específica média entre 0,6 e 0,8 g.cm⁻³

(PADILHA; JÚNIOR, 2018). Conforme a norma NBR 14.810, os materiais aglomerados possuem massa específica variável entre 0,551 e 0,750 g.cm⁻³. Em consideração com as amostras produzidas, a massa específica obtida para as amostras com menor teor de TiO₂ está próxima àquela verificada para o gesso. Assim, com base na massa específica, as amostras têm potencial para aplicação como placas divisórias na construção civil.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As curvas termogravimétricas do PP e das amostras com diferentes teores de LGNa e TiO₂ são mostradas na Figura 15.

Figura 15 - Curvas termogravimétricas do PP/ LGNa /TiO₂



Fonte: A autora (2021).

A Tabela 5 apresenta os dados obtidos através da análise das curvas termogravimétricas, sendo apresentada a temperatura onde ocorre 3% de perda de massa, as temperaturas de pico 1 e pico 2 e por fim o teor de cinzas a 800 °C. O PP a temperatura de 378 °C possui uma perda de massa igual a 3%. O início do processo de degradação do PP ocorre por volta de 350 °C, como pode-se observar na Figura 15. Conforme a literatura, em temperaturas próximas a 300 °C ocorre a cisão das cadeias do PP e o processo de degradação térmica tem início (NUNES, 2010). A temperatura de degradação máxima do PP ocorre em 454 °C.

Tabela 5 - Dados obtidos a partir de análises térmicas: temperatura de 3% de perda de massa (PD); temperaturas de pico 1, pico 2 e teor de cinzas a 800 °C

	T_{3 % PD} (°C)	T_{Pico 1} (°C)	T_{Pico 2} (°C)	Teor de cinzas (%) (800 °C)
PP	378	-----	454	3,3
PP/50TiO ₂	436	-----	466	47,4
PP/50LGNa	245	281	435	15,3
PP/37,5TiO ₂ /12,5LGNa	367	367	469	40,8
PP/25TiO ₂ /25LGNa	296	281	468	32,1
PP/12,5TiO ₂ /37,5LGNa	278	281	468	27,3

Fonte: A autora (2021).

A adição de 50% em massa de TiO₂ acarreta em um aumento da temperatura de 3% de perda de massa, quando comparado a amostra de PP. O TiO₂ pode provocar um efeito de barreira retardando a degradação da matriz polimérica. Este efeito também pode ser observado na T_{pico2}, visto que ocorreu um aumento de 12°C na estabilidade térmica da amostra PP/50TiO₂ quando comparado ao PP. Observa-se que o teor de cinzas para a amostra PP/50TiO₂ é de aproximadamente 50%, o que indica que o TiO₂

não sofreu degradação acentuada durante a análise (MINA et al., 2009; FONSECA; PATRICIO; ORÉFICE, 2014).

Os elevados teores de cinza encontrados para as amostras contendo TiO_2 podem ser atribuídos à carga inorgânica inserida. O TiO_2 é um material inorgânico que não foi degradado no intervalo de temperatura utilizado na análise termogravimétrica.

A amostra PP/50LGNa apresentou redução tanto na $T_3 \% PD$ quanto na $T_{Pico 2}$ quando comparada ao PP e amostra PP/50 TiO_2 . A presença de grupos oxigenados na estrutura do lignosulfonato, bem como sua estrutura a base de carbono contribuem para essa redução. Observa-se também um evento de perda de massa próximo a 280°C, possivelmente associado com a degradação do lignosulfonato. O teor de cinzas manteve-se próximo a 40% devido a elevada concentração de TiO_2 .

O aumento da adição de LGNa nas amostras PP/25 TiO_2 /25LGNa e PP/12,5 TiO_2 /37,5LGNa ocasionou redução da $T_3 \% PD$, sem alterar a temperatura dos dois eventos de perda de massa a 281°C e 468°C, respectivamente. Esse resultado indica que maiores teores de incorporação de LGNa reduzem a estabilidade térmica do material, uma vez que o lignosulfonato possui menor estabilidade térmica que o TiO_2 .

4.4 REAÇÃO AO FOGO

A Tabela 6 apresenta os dados coletados a partir do ensaio de flamabilidade. Os testes mostraram que nenhum dos materiais propostos obtivese classificação segundo a UL-94. Assim não foi possível aplicar a norma aos materiais estudados, levando em consideração que os compósitos estudados incendiaram os corpos de prova por completo.

Tabela 6 – Classificação UL 94 para o PP, e para as amostras com retardantes de chama

	Tempo de queima (s) após primeira exposição à chama 10 s	Tempo de queima (s) após segunda exposição à chama 10 s	Soma das duas exposições (s)	Queima do corpo de prova até o sistema de fixação	Corpo de prova goteja e queima o algodão
PP	17	92	109	sim	sim
	17	95	112	sim	sim
	15	74	86	sim	sim
	16	85	101	sim	sim
	16	108	124	sim	sim
	Média: 16,2 ± 0,8	Média: 90,8 ± 12,6	Média: 106.4±14,08		
PP /50TiO2	135	–	135	sim	sim
	125	–	125	sim	sim
	130	–	130	sim	sim
	135	–	135	sim	sim
	125	–	125	sim	sim
	Média: 130± 5	Média: –	Média: 130± 5		
PP /50LGNa	105	–	105	sim	sim
	112	–	112	sim	sim
	103	–	103	sim	sim
	110	–	110	sim	sim
	110	–	110	sim	sim
	Média: 108 ± 3,8	Média: -	Média: 108 ± 3,8		
	90	–	90	sim	sim

PP/37,5TiO ₂ / 12,5LGNa	104	–	104	sim	sim
	110	–	110	sim	sim
	95	–	95	sim	sim
	112	–	112	sim	sim
	Média: 102,2 ± 9,5	Média: _	Média: 102,2 ± 9,5		
PP / 25 TiO ₂ / 25 LGNa	15	103	118	sim	sim
	24	100	124	sim	sim
	22	102	124	sim	sim
	24	105	129	sim	sim
	20	105	125	sim	sim
	Média: 21± 3,7	Média: 103± 2,1	Média: 124± 3,9		
PP / 12,5TiO ₂ / 37,5 LGNa	105	–	105	sim	sim
	96	–	96	sim	sim
	97	–	97	sim	sim
	100	–	100	sim	sim
	105	–	105	sim	sim
	Média: 100,6± 4,3	Média: _	Média: 100,6± 4,3		

Fonte: Autora (2021)

A adição de 50% em massa dos retardantes de chama testados alterou a velocidade de queima dos corpos de prova, como pode-se observar na Tabela 5, quando avalia-se o tempo de queima. O TiO₂ gerou um aumento no tempo de queima quando comparado ao PP, enquanto que a adição do LGNa não proporcionou uma variação expressiva considerando o desvio-padrão obtido. Durante o ensaio observou-se a formação de fuligem e de uma camada de *char* na superfície da amostra PP/50TiO₂. A formação de uma camada de *char* pode retardar a propagação da chama já que impede a entrada do comburente (O₂) na amostra. Cheng *et al.* (2017) também

observaram comportamento semelhante para o TiO_2 quando o mesmo foi utilizado para retardar a chama em tecidos.

Nas amostras onde a adição de TiO_2 e LGNa foi combinada observou-se um comportamento similar as amostras com 50% em massa de cada retardante. No entanto, para a amostra PP/25 TiO_2 /25LGNa o fogo extinguiu-se após o primeiro contato com a chama do bico de Bunsen, mesmo que após a segunda ignição o corpo de prova tenha incendiado por completo. Este comportamento demonstra o potencial de uso combinado dos dois retardantes de chama. Segundo Costes *et al* (2016), o tipo de lignina pode influenciar o poder de retardante de chamas do material. Os autores testaram a inserção da lignina kraft e da lignina organosolv em PLA, onde foi possível verificar que a lignina kraft apresentou o melhor poder de retardante de chamas.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo foi possível analisar os diferentes comportamentos do PP junto a diferentes retardantes de chama o LGNa e o TiO_2 . As análises morfológicas apontaram dispersão das cargas junto ao PP, e as mesmas apresentaram interação com o PP, sendo possível a produção de placas homogêneas.

Quanto a massa específica das amostras podemos observar que a amostra com a adição de 50% em massa de LGNa apresentou um aumento da massa específica de aproximadamente 17%. Quanto a amostra com adição de 50% em massa de TiO_2 houve um aumento de 57% em comparação com o com a massa específica do PP. Ao compararmos a matéria-prima utilizada pela construção civil com estes materiais e possível afirmar que essa propriedade não inviabiliza a utilização destas placas em aplicações associadas a construção civil.

A termogravimetria permitiu visualizar que a adição de TiO_2 proporciona um aumento na temperatura de degradação. Enquanto as amostras com a adição LGNa reduzem a estabilidade térmica do material, uma vez que o lignosulfonato possui estabilidade térmica menor que o TiO_2 .

O ensaio de reação ao fogo não produziu resultados satisfatórios, contrariando o esperado. A adição de 50% em massa dos retardantes de chama testados alterou a velocidade de queima dos corpos de prova, como pode-se observar na Tabela 5, quando avalia-se o tempo de queima. O TiO_2 gerou um aumento no tempo de queima quando comparado ao PP, enquanto que a adição do LGNa não proporcionou uma variação expressiva considerando o desvio-padrão obtido.

Os valores de massa específica encontrados para as placas são semelhantes quando comparados a outros materiais utilizados na construção civil, o que permite que os materiais desenvolvidos tenham potencial de aplicação como placas divisórias.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Para trabalhos futuros sugere-se a realização de novos ensaios. Avaliar diferentes proporções de adição dos retardantes de chama para verificar se teores de adição de TiO_2 e LGNa próximos a 25% podem causar a supressão da chama.
- b) Determinar as propriedades mecânicas das amostras testadas.
- c) Realizar ensaios em calorímetro de cone para determinar o consumo de oxigênio durante a combustão.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. Plásticos (polímeros): **Conheça os 6 mais consumidos no Brasil em 2017**. Disponível em: <https://afinkopolimeros.com.br/6-plasticos-mais-consumidos-em-2017>. Acesso em: 24 mar. 2021.

AGARWAL, BHAGWAN D.; BROUTMAN, LAWRENCE J.; CHANDRASHEKHARA, K. **Analysis and Performance of Fiber Composites**. 3. ed. Nova Delhi (Índia): John Wiley, 2006, p. 31-136.

ALMEIDA, Gustavo Spina Gaudêncio de. **Engenharia dos polímeros: tipos de aditivos, propriedades e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14.810: Terminologia, Requisitos e Métodos de Ensaio**. Rio de Janeiro, 2006.

AYESHA AFZAL. **Effect of MgOH/TiO₂ on flame retardancy and mechanical behavior of composite**, 2019. Mater. Res. Express 6 125352: p. 2- 7.

ATKINS, Peter. **Princípios de química : questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. Porto Alegre : Bookman, 2018, p. 712

BURGER, N. et al. Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 61, p.1-28, out. 2016.

BRYDSON John. **Plastics Materials**. 7. ed. Oxford : Butterwort Heireman, 2000, p.104 - 109.

CANAVEROLO JÚNIOR, Sebastião V. **Ciência dos Polímeros**. 2 ed. São Paulo (São Paulo): Artliber, 2002, p. 21-104.

CHATTOPADHYAY, D.K.; WEBSTER, Dean C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 34, n. 10, p. 1068–1133, Oct. 2009.

CHEN, F. et al. Physical properties of lignin-based polypropylene blends. **Polymer Composites**, [s.l.], v. 32, n. 7, p.1019-1025, 31 maio 2011.

CHENG, Xian-wei et al. Improvement of flame retardancy of silk fabric by bio-based phytic acid, nano-TiO₂, and polycarboxylic acid. **Progress In Organic Coatings**, [s.l.], v. 112, p.18-26, nov. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.06.025>.

COSTES, Lucie *et al.* Phosphorus and nitrogen derivatization as efficient route for improvement of lignin flame retardant action in PLA. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 84, p. 652–667, Nov. 2016.

DE PAOLI, Marco A.; RABELLO, Marcelo. **Aditivação de Termoplásticos**. São Paulo: Artiber Editora, 2013.

DONG, Q.; CHEN, K.; JIN, X.; SUN, S.; TIAN, Y.; WANG, F.; LIU, P.; YANG, M. Investigation of Flame Retardant Flexible Polyurethane Foams Containing DOPO Immobilized Titanium Dioxide Nanoparticles. **Polymers**, [S.l.], v. 11, pg. 75 (1-11), 2019.

EUROPEAN UNION. Lei nº 1907/2016, de 18 de dezembro de 2006. **Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)**. European Union, 18 dez. 2006. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02006R1907-20140410>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

FREDHEIM G. E.; CHRISTENSEN B. E. Polyelectrolyte Complexes: Interactions between lignosulfonate and chitosan. **Biomacromolecules**, [S.l.] v. 4, p. 232-239, 2003.

FONSECA, Flávio Magno de Carvalho; PATRICIO, Patricia; ORÉFICE, Rodrigo Lambert. Efeito da incorporação de nanopartículas de TiO₂ na estrutura e propriedades de blendas de polipropileno e poli(hidroxibutirato) submetidas a testes de envelhecimento acelerado. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 3, p.395-401, maio 2014. FapUNIFESP (SciELO).

GACHTER R.H. Muller Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics.-Munich; Viena; New York; Barcelona; Hanser; Cincinnati: Hanser\Gardner Publications. v.4, p. 709- 777. 1993.

GALLO Jorge B.; AGNELLI José A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 1, p. 162-183, Março 1998.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C.D. **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy**. Progress in Polymer Science, [S.l.], v. 35, n. 7, p. 902–958, July 2010.

LIU, Lina *et al.* Fabrication of Green Lignin-based Flame Retardants for Enhancing the Thermal and Fire Retardancy Properties of Polypropylene/Wood Composites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.l.], v. 4, n. 4, p. 2422-2431, March 2016.

MATERIAL PROPERTY DATA. **Polypropylene**. Disponível em: <
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a882a1c603374e278d062f106dfda95b>>. Acesso em: 20 set. 2021.

MARTINS, Priscila A. **Estudo de Sistemas Retardantes de Chama sem Bromo para ABS**. 2013. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Escola Politécnica de São Paulo. São Paulo, 2014.

MACHADO, A.O. **Desenvolvimento e caracterização de placas aglomeradas de resíduos de poliuretano skin, com diferentes retardantes de chama**. 2017. 70 f. Tese de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2017.

MINA, Md. Forhad et al. Improved performance of isotactic polypropylene/titanium dioxide composites: Effect of processing conditions and filler content. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 94, n. 2, p.183-188, fev. 2009. Elsevier BV.

MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. **Fire Retardancy of Polymeric Materials**. 2. ed. [s.l.] CRC. Press, 2010.

MORGAN A. B.; BUNDY, M. Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics. **Fire and materials**, v. 31, pg. 257-283, 2007.

Montazer, M. and E. Pakdel . **Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry 12, pg. 293-303, 2011.

MOORE, E. P. **Polypropylene Handbook**. Hanser Publishers. Munich, Vienna, New York, Hanser\Gardner Publications, Inc, Cincinnati, 1995.

Nunes, Fábio Lopes. **Polímeros: Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e propriedades**. São Paulo, SP, Érica, 2014. E-book.

NUNES, Salvelino Aparecido. **Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas**. 112f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

PADILHA, D. L.; JÚNIOR, P. de M. Forest Ecology and Management A gap in the woods : Wood density knowledge as impediment to develop sustainable use in Atlantic Forest. **Forest Ecology and Management**, [s. l.], v. 424, p. 448–457, set. 2018.

PINHEIRO, F.G.C. **Produção de lignossulfonatos a partir da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar**. 2014. 106 p. Dissertação de Mestrado - Curso de

Química, Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

PIERONI, Michelle C. *et al.* Retardantes de chama bromados: uma revisão. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 317-326, Abril 2017.

PINHEIRO, F.G.C. **Produção de lignossulfonatos a partir da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar**. 2014. 106 p. Dissertação de Mestrado - Curso de Química, Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

POUTEAU, C.; DOLE, P.; CATHALA, B.; AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Antioxidant properties of lignin in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 81, n. 1, p. 9–18, Feb. 2003.

PRIEUR, B. *et al.* Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS). **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 127, p. 32-43, May. 2016.

ROUSSEL, N. **Understanding the Rheology of Concrete**. Filadélfia: Woodhead Publishing, 2012. p. 144-208. DOI: 10.1533/9780857095282.2.144. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090287500078>. Acesso em: 07 abril 2021.

RODOLFO JR., A., NUNES, L. R., WAGNER, O., **Tecnologia do PVC**, 2ª ed., Revista Ampliada, São Paulo: Pro Editores e Braskem, 2006.

RABELLO, Marcelo. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2011.

SALEIRO, G. T. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suporte em cerâmica vermelha**. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v56n338/v56n338a11.pdf> Acessado em:11\04\2021

SYAHBIRIN, G. *et al.* Potential of lignosulphonate of eucalyptus lignin from pulp plant as dispersant in gypsum paste. **Procedia Chemistry**, [S.l.], v. 4, p.343-351, 2012.

SANTOS, A.G.; APATI, G.P.; SILVEIRA, M.L.L.; PEZZIN, A.P.T. **Estudo e caracterização de compósitos de resina epóxi em gel coat com diferentes teores de cargas inorgânicas**. Revista Matéria, Suplemento, 2017.

SCHNEIDER, M; FINIMUNDI, N; PODZOROVA, M; PANTYUKHOV, P; POLETTO M **Assessment of Morphological, Physical, Thermal, and Thermal Conductivity Properties of Polypropylene/ Lignosulfonate Blends**. **Materials**, 2021.

TROMBINI, Rejane Cristina. **Desenvolvimento e Caracterização de compósitos Polipropileno /Cargas Retardantes de chama**. 233f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, Pós-graduação em Ciência de Materiais, 2004.

TROITZSCH, J. **Rigidez nas normas de segurança impulsiona o desenvolvimento dos agentes antichama** [Artigo] \ Plástico Industrial. – [s.l.]: Aranda, novembro de 2004. – n. 75: Vol. 7. - pp. 30-37.

VERHEYEN, S. et al. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 76, n. 2, p.395-404, maio 2004. Springer Nature.

WEIL, E. D.; LEVCHIK, S. V. **Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications**. 2. ed. Munique: Hanser Publications, 2016.

ZANATTA, P; PERES, M.L; GALLIO, E. **Redução da inflamabilidade da madeira de *Pinus elliottii* modificada com partículas de TiO₂** revista Matéria, v.23, n.1, 2018.

ZHANG, S., HORROCKS, A. R. **A review of flame retardant polypropylene fibres**. Progress in polymer science, 28, 1517- 1538, 2003.