

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS
E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS RETARDANTES DE
CHAMA DE POLIPROPILENO E LIGNOSULFONATO MODIFICADO
COM ZIRCÔNIO

Keiti Gilioli Tosin

Caxias do Sul, 2024

Keiti Gilioli Tosin

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS RETARDANTES DE
CHAMA DE POLIPROPILENO E LIGNOSULFONATO MODIFICADO
COM ZIRCÔNIO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pelo Prof. Dr. Matheus Poletto.

Caxias do Sul, 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

T714d Tosin, Keiti Gilioli

Desenvolvimento de compósitos retardantes de chama de polipropileno e lignosulfonato modificado com zircônio [recurso eletrônico] / Keiti Gilioli Tosin. – 2024.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2024.

Orientação: Matheus Poletto.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Polímeros resistentes ao fogo. 2. Lignosulfonatos. 3. Polipropileno. 4. Pulverização catódica. 5. Zircônio. I. Poletto, Matheus, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 678.7

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

Keiti Gilioli Tosin

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS RETARDANTES DE
CHAMA DE POLIPROPILENO E LIGNOSULFONATO MODIFICADO
COM ZIRCÔNIO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pelo Prof. Dr. Matheus Poletto.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 04 DE OUTUBRO DE 2024

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto / Universidade de Caxias do Sul

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Camila Baldasso / Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Diego Piazza / Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Rudinei Fiorio / Maastricht University

*"A verdadeira viagem de descobrimento
não consiste em procurar novas paisagens,
mas em ver com novos olhos."*

Marcel Proust

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.1 | JUSTIFICATIVA, RELEVÂNCIA E INOVAÇÃO DA PROPOSTA | 13 |
| 2 | OBJETIVOS | 14 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 14 |
| 2.1.1 | Objetivos Específicos..... | 14 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO | 15 |
| 3.1 | COMPÓSITOS POLIMÉRICOS | 15 |
| 3.2 | POLIPROPILENO | 15 |
| 3.2.1 | Processo de combustão dos polímeros | 17 |
| 3.3 | CARGAS RETARDANTES DE CHAMA | 20 |
| 3.3.1 | Cargas retardantes de chama de fontes renováveis | 22 |
| 3.3.1.1 | Lignosulfonato..... | 23 |
| 3.4 | ZIRCÔNIO | 27 |
| 3.4.1 | Propriedades do zircônio | 28 |
| 3.4.2 | Aplicações do zircônio em compósitos poliméricos | 28 |
| 3.4.2.1 | Processo de deposição do zircônio | 30 |
| 3.5 | COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RETARDANTES DE CHAMA | 31 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 34 |
| 4.1 | MATERIAIS | 34 |
| 4.2 | MÉTODOS..... | 34 |
| 4.2.1 | Descrição das etapas..... | 34 |
| 4.2.2 | Modificação do lignosulfonato..... | 38 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO..... | 39 |
| 4.3.1 | Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) | 39 |
| 4.3.2 | Análise termogravimétrica (TGA) | 39 |
| 4.3.3 | Teste de queima vertical (UL-94) | 40 |
| 4.3.4 | Câmara térmica | 40 |
| 4.3.4 | Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) | 40 |
| 4.3.5 | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... | 41 |
| 4.3.6 | Ensaio mecânicos..... | 41 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 5.1 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)..... | 42 |
| 5.2 | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) | 52 |
| 5.3 | TESTE DE QUEIMA VERTICAL (UL-94)..... | 61 |
| 5.4 | CÂMERA TÉRMICA | 65 |
| 5.5 | ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) | 68 |
| 5.6 | ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 69 |
| 5.7 | PROPRIEDADES MECÂNICAS | 72 |
| 6 | CONCLUSÃO | 80 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 82 |

| | | |
|----------|----------------------------------|-----------|
| 8 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 83 |
| | REFERÊNCIAS | 84 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Propriedades mecânicas do PP isotático e sindiotático | 16 |
| Tabela 2. Critérios de avaliação do teste de queima vertical..... | 18 |
| Tabela 3. Autoignição, LOI e índice de oxigênio dos polímeros | 19 |
| Tabela 4. Propriedades do zircônio | 28 |
| Tabela 5. Etapa preliminar - Compósitos termoplásticos sintetizados..... | 34 |
| Tabela 6. Primeira etapa - Compósitos termoplásticos sintetizados | 35 |
| Tabela 7. Segunda etapa - Compósitos termoplásticos sintetizados | 36 |
| Tabela 8. Terceira etapa - Compósitos termoplásticos sintetizados..... | 37 |
| Tabela 9. Primeira etapa - dados obtidos a partir das análises térmicas para os diferentes compósitos e o PP..... | 53 |
| Tabela 10. Primeira etapa – parâmetros de combustão | 54 |
| Tabela 11. Segunda etapa - dados obtidos a partir das análises térmicas para os compósitos com AP e o PP..... | 57 |
| Tabela 12. Segunda etapa – parâmetros de combustão | 57 |
| Tabela 13. Terceira etapa - dados obtidos a partir das análises térmicas para os compósitos com LGMod, PP/18AP, PP/25AP e PP..... | 59 |
| Tabela 14. Terceira etapa – parâmetros de combustão..... | 60 |
| Tabela 15. Etapa preliminar - resultados do teste de chama vertical, conforme a UL-94..... | 61 |
| Tabela 16. Primeira etapa - resultados do teste de chama vertical, conforme a UL-94 | 62 |
| Tabela 17. Segunda etapa- resultados do teste de chama vertical, conforme a UL-94 | 63 |
| Tabela 18. Terceira etapa- resultados do teste de chama vertical, conforme a UL-94..... | 64 |
| Tabela 19. Temperaturas obtidas com a câmara térmica nos três pontos selecionados | 66 |
| Tabela 20. Composição do lignosulfonato e do lignosulfonato modificado | 68 |
| Tabela 21. Análise dos grupos funcionais presentes no PP puro | 70 |
| Tabela 22. Análise dos grupos funcionais presentes no SULF | 71 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Reação de polimerização do polipropileno | 16 |
| Figura 2. Representação dos estágios de combustão | 17 |
| Figura 3. Consumo mundial de retardantes de chama..... | 21 |
| Figura 4. Molécula típica de lignosulfonato, representada pelo lignosulfonato de cálcio | 24 |
| Figura 5. Reações da polpação de sulfito ácido para produzir lignosulfonatos | 24 |
| Figura 6. Reações da polpação do sulfito neutro para produzir lignosulfonatos..... | 25 |
| Figura 7. Método de Howard para separar lignosulfonatos..... | 26 |
| Figura 8. Processo de deposição de metais por <i>magnetron sputtering</i> | 31 |
| Figura 9. Fluxograma da primeira etapa para a obtenção dos compósitos..... | 35 |
| Figura 10. Fluxograma da segunda etapa para a obtenção dos compósitos | 37 |
| Figura 11. Fluxograma da terceira etapa para a obtenção dos compósitos | 38 |
| Figura 12. Micrografia (1000x) para o PP com detalhe (5000x)..... | 42 |
| Figura 13. Micrografia (500x) para o compósito PP/18AP com detalhe (5000x)..... | 43 |
| Figura 14. EDS do compósito PP/18AP | 43 |
| Figura 15. Primeira etapa - micrografias (500x) | 44 |
| Figura 16. EDS dos compósitos | 46 |
| Figura 17. Segunda etapa - micrografias (500x) | 47 |
| Figura 18. EDS dos compósitos | 49 |
| Figura 19. Terceira etapa - micrografias (250x)..... | 50 |
| Figura 20. EDS dos compósitos | 52 |
| Figura 21. Primeira etapa - (a) TG e (b) DTG dos compósitos sintetizados e do PP..... | 52 |
| Figura 22. Segunda etapa - (a) TG e (b) DTG do PP e dos compósitos com AP e SULF | 56 |
| Figura 23. Terceira etapa - (a) TG e (b) DTG do PP e dos compósitos com LGMod | 58 |
| Figura 24. Imagens termográficas após a primeira queima (a) e após a segunda queima (b) para o compósito PP/25AP/8LG/5ZrP | 66 |
| Figura 25. Imagens termográficas após a primeira queima (a) e após a segunda queima (b) para o compósito PP/25AP/8LGMod | 67 |
| Figura 26. Imagens termográficas após a primeira queima (a) e após a segunda queima (b) para o compósito PP/25AP | 68 |
| Figura 27. FTIR do copolímero PP puro | 70 |
| Figura 28. FTIR do SULF | 71 |
| Figura 29. Ensaio de impacto dos materiais | 73 |
| Figura 30. Alongamento máximo dos materiais..... | 74 |
| Figura 31. Resistência à tração na força máxima dos materiais | 75 |
| Figura 32. Módulo elástico dos materiais..... | 76 |
| Figura 33. Deformação específica na força máxima dos materiais..... | 77 |
| Figura 34. Resistência à flexão dos materiais..... | 77 |
| Figura 35. Módulo de flexão dos materiais | 78 |

LISTA DE SIGLAS

PP = polipropileno;
AP = fosfato de amônio;
APP = polifosfato de amônio;
SULF = sulfonol;
LG = lignosulfonato;
Zr = zircônio;
ZrO₂ = óxido de zircônio;
ZrP = fosfato de zircônio;
LGMod = lignosulfonato modificado;
ODS = Objetivos do Desenvolvimento Sustentável;
T_i = temperatura de ignição;
T_B = temperatura de queima completa;
S = índice de combustão;
D_i = índice de ignição;
t_m = tempo correspondente à taxa máxima de degradação;
t_{ig} = tempo de ignição (tig), taxa máxima de degradação e a taxa média de degradação;
(dm/dt)_{max} = variação de massa com o tempo no ponto máximo de degradação;
(dm/dt)_{médio} = média da variação da massa com o tempo durante todo processo de degradação térmica;
MEV-FEG = Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo;
TGA = Análise termogravimétrica;
UL-94 = Teste de queima vertical;
FAAS = Espectrometria de absorção atômica de chama;
CCT = Ensaio do cone calorimétrico;
LOI = Teste de Índice de oxigênio limitante;
FTIR = Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

RESUMO

Os compósitos retardantes de chama convencionais são geralmente feitos com substâncias químicas tóxicas que podem liberar gases perigosos quando entram em combustão, como compostos halogenados. Em contrapartida, os aditivos retardantes de chama provenientes de fontes renováveis são capazes de resistir às chamas de forma eficaz, tornando-se uma alternativa mais segura e sustentável. Foram sintetizados materiais baseados em polipropileno (PP) e lignosulfonato de sódio (LG) com óxido e fosfato de zircônio (ZrO_2 , ZrP), além de avaliados os aditivos fosfato de amônio (AP), polifosfato de amônio (APP) e sulfonol (SULF) como potenciais retardadores de chama em materiais poliméricos. Então, foram modificados os teores dos aditivos que apresentaram os melhores resultados e inserido o lignosulfonato modificado (LGMod), obtido através da técnica de *magnetron sputtering*. O processamento dos materiais foi realizado em um reômetro de torque seguido de moldagem por compressão. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (MEV-FEG), Análise Termogravimétrica (TGA), Câmera Térmica, Teste de Queima Vertical UL-94, além de avaliadas suas propriedades mecânicas. O LGMod foi investigado pelo EDS, onde foi constatada a incorporação do zircônio no lignosulfonato. Foi comprovado por MEV a presença dos aditivos na matriz de polipropileno. Através do TGA foram analisados que os materiais com menores índices de combustão e de ignição também apresentaram desempenho superior no teste de queima vertical. Destaca-se que os compósitos PP/18AP, PP/25AP, PP/25AP/3LG/5ZrP, PP/25AP/8LGMod e PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ obtiveram a classificação V2 na UL-94. Conforme analisado pela câmera térmica, o PP/25AP apresentou uma menor variação de temperatura e rápida extinção das chamas, tendo uma perda de massa de 3,27% após a queima. Além disso, o LGMod contribuiu para a auto-extinção das chamas aproximadamente 78% mais rápido do que o ZrP. Em termos de propriedades mecânicas, os compósitos mostraram menor resistência ao impacto e flexão em comparação com o polipropileno puro, mas apresentaram um módulo de flexão e elasticidade e mais alto.

Palavras-chave: compósitos retardantes de chama, lignosulfonato, polipropileno, zircônio, *magnetron sputtering*.

ABSTRACT

Conventional flame-retardant composites are typically made with toxic chemicals that can release hazardous gases when burned, such as halogenated compounds. In contrast, flame retardant additives derived from renewable sources are effective at resisting flames, making them a safer and more sustainable alternative. Materials based on polypropylene (PP) and sodium lignosulfonate (LG) with zirconium oxide and phosphate (ZrO₂, ZrP) were synthesized, and ammonium phosphate (AP), ammonium polyphosphate (APP), and sulfonol (SULF) additives were evaluated as potential flame retardants in polymeric materials. The amounts of the additives that showed the best results were adjusted, and modified lignosulfonate (LGMod), obtained through magnetron sputtering, was incorporated. The processing of the materials was carried out in a torque rheometer followed by compression molding. The synthesized samples were characterized using Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Thermal Camera, Vertical Burning Test UL-94, and their mechanical properties were evaluated. LGMod was investigated by EDS, which confirmed the incorporation of zirconium into the lignosulfonate. FE-SEM confirmed the presence of the additives in the polypropylene matrix. TGA analysis showed that materials with lower combustion and ignition rates also performed better in the vertical burning test. Notably, the PP/18AP, PP/25AP, PP/25AP/3LG/5ZrP, PP/25AP/8LGMod, and PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ composites achieved a V2 rating in the UL-94 test. According to thermal camera analysis, PP/25AP exhibited lower temperature variation and rapid flame extinguishment, with a mass loss of 3.27% after burning. Furthermore, LGMod contributed to flame self-extinguishing approximately 78% faster than ZrP. In terms of mechanical properties, the composites showed lower impact and flexural strength compared to pure polypropylene but exhibited higher flexural modulus and elasticity.

Keywords: flame-retardant composites, lignosulfonate, polypropylene, zirconium, magnetron sputtering.

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos têm sido cada vez mais utilizados em diversas áreas, desde a indústria automotiva até a construção civil, devido à sua alta resistência mecânica e durabilidade. No entanto, a resistência ao fogo desses materiais ainda é uma preocupação, especialmente em aplicações onde a segurança é crítica. Os compostos retardantes de chama podem ser categorizados como halogenados ou não-halogenados. Embora os compostos halogenados sejam frequentemente utilizados em compósitos termoplásticos para retardar a chama, eles apresentam problemas ambientais e riscos para a saúde humana durante o processo de combustão. Os aditivos provenientes de fontes renováveis não possuem halogênios e são eficazes na prevenção da propagação de chamas, além de demonstrar capacidade de carbonização e baixa toxicidade.

O lignosulfonato é um material de baixo custo e disponível em grandes quantidades por ser obtido como subproduto da indústria de celulose e papel. O zircônio, por sua vez, é um aditivo que tem sido utilizado de diversas maneiras por fornecer proteção contra a propagação da chama, principalmente quando modificado em fosfato de zircônio devido à sua resistência térmica e estabilidade química, capacidade de troca iônica e facilidade de esfoliação. A incorporação de metais em um substrato por meio de uma rota química é comum, mas envolve o uso de produtos químicos e solventes, que podem ser tóxicos e poluentes, gerando resíduos perigosos e potencialmente prejudiciais ao meio ambiente. Dessa maneira, técnicas como deposição física de vapor (PVD) ou pulverização catódica são alternativas promissoras.

A combinação do lignosulfonato e do zircônio em compósitos de polipropileno pode resultar em um material com desempenho superior em relação à resistência ao fogo. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo explorar o potencial de compósitos de polipropileno reforçados com lignosulfonato e zircônio para exibir propriedades retardantes de chama. Foram realizados ensaios para avaliar a morfologia e propriedades retardantes de chama dos compósitos, analisando o processo de queima, além relacionar com as propriedades mecânicas. Os resultados deste trabalho podem contribuir para o desenvolvimento de novos materiais compósitos com melhor resistência ao fogo, o que pode ter aplicações em diversas áreas da indústria.

1.1 JUSTIFICATIVA, RELEVÂNCIA E INOVAÇÃO DA PROPOSTA

A preocupação com a segurança contra incêndios em edificações e a necessidade de desenvolver materiais poliméricos mais resistentes ao fogo têm sido temas de grande relevância há décadas, impulsionados por normas cada vez mais rigorosas e pela busca por soluções que reduzam os riscos em ambientes residenciais, comerciais e industriais. Dessa forma, os polímeros retardantes de chama não halogenados são uma alternativa para garantir tanto a segurança humana quanto ambiental, interrompendo a propagação das chamas e reduzindo a emissão de gases tóxicos em casos de incêndio. Materiais poliméricos com fosfato e melaminas vem sendo explorados com o intuito de desenvolver retardantes de chama eficazes. Além disso, a literatura revela que tanto o zircônio quanto os compostos derivados da lignina também demonstram propriedades de interromper a propagação das chamas. No entanto, até o momento, não há registros de pesquisas que explorem a deposição de zircônio via *magnetron sputtering* em substratos de lignosulfonato, visando a obtenção de materiais com características retardantes de chama. É importante salientar que a deposição do zircônio se torna vantajosa quando comparada à um processo químico, pois estes podem implicar o uso de substâncias químicas e solventes que podem ser prejudiciais ao meio ambiente. Dessa forma, o presente trabalho contou com os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), principalmente nas categorias 3 (Saúde e bem-estar), 9 (Indústria, inovação e infraestrutura) e 12 (consumo e produção responsáveis).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de lignosulfonato modificado com zircônio como retardante de chama em compósitos de polipropileno.

2.1.1 Objetivos Específicos

- a) Analisar o potencial de retardância a chama dos compostos fosfato de amônio, polifosfato de amônio e sulfonol em conjunto com o polipropileno;
- b) Verificar as propriedades térmicas de compósitos de polipropileno, lignosulfonato e zircônio com adição de fosfato de amônio, polifosfato de amônio e sulfonol;
- c) Avaliar as propriedades antichama de diferentes teores de fosfato de amônio e sulfonol nos compósitos termoplásticos;
- d) Investigar as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos compósitos com óxido e fosfato de zircônio, além do lignosulfonato modificado.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A norma ASTM D3878 (2016), define compósito como sendo “uma substância que consiste em dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material de engenharia útil que possui certas propriedades não possuídas pelos constituintes isolados”. Esses materiais são constituídos por uma fase matriz contínua e uma ou mais fases dispersas que atuam como reforço. A fase matriz tem como função suportar e proteger o reforço, além de transferir as tensões para a fase de reforço e ser geralmente dominante na definição da temperatura de processamento do compósito. A fase dispersa, por sua vez, é distribuída na matriz e costuma ser rígida e resistente, atuando como um reforço para a matriz polimérica (ASTM, 2016).

A resistência mecânica e térmica, a rigidez, o isolamento elétrico e a estabilidade do compósito são influenciadas pelo tipo, quantidade e disposição do reforço presente na matriz. O reforço pode modificar as características do material, e quanto maior a quantidade de reforço, maior será a resistência do produto. Dessa forma, é possível fabricar compósitos com propriedades superiores a alguns metais, madeiras, concretos e polímeros diversos. (RASLAN; AWAD, 2022). É importante salientar que um material composto não é homogêneo quando analisado em escala microscópica, mas em algumas aplicações pode ser considerado homogêneo quando analisado em uma escala macroscópica (ASTM, 2016).

3.2 POLIPROPILENO

A ampla variedade de aplicações do polipropileno se deve, em grande parte, à sua combinação de propriedades de resistência química, resistência ao calor, capacidade de isolamento elétrico, além de propriedades mecânicas de alta resistência e resistência ao desgaste durante o processamento (HUANG et al., 2020). O polipropileno (PP) é um termoplástico que é obtido por meio da polimerização de moléculas de propileno, as quais se unem para formar longas cadeias poliméricas. Normalmente, o processo de polimerização do gás propeno emprega catalisadores do tipo Ziegler-Natta, os quais conduzem à formação de um polímero de cadeias cristalizáveis que apresenta propriedades de interesse industrial (NUNES; SANTOS, 2015). O PP pode ser obtido através da reação de poliadição com o monômero propileno, como mostra a Figura 1.

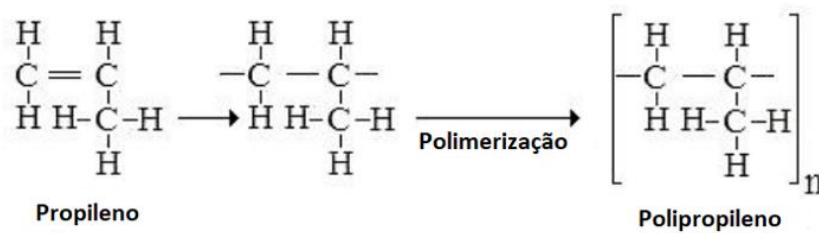


Figura 1. Reação de polimerização do polipropileno. Fonte: adaptado de Caetano (2014).

Ainda segundo Nunes e Santos (2015), esse processo resulta em um produto semicristalino sólido, com propriedades físicas, mecânicas e térmicas, chamado de PP isotático. Há, também, outras formas de PP, que surgem pela diferente disposição do grupo metila no composto, sendo elas a sindiotática e a atática. Os materiais sindiotáticos são geralmente mais macios, resistentes e transparentes do que os materiais isotáticos. A configuração atática é produzida em quantidades menores como um subproduto do PP semicristalino e apresenta propriedades mecânicas e térmicas menores do que as outras configurações. Na Tabela 1, é possível observar as propriedades mecânicas do PP isotático e sindiotático.

Tabela 1. Propriedades mecânicas do PP isotático e sindiotático. Fonte: adaptado de Nunes e Santos (2015).

| Propriedades | Polipropileno Sindiotático | Polipropileno Isotático |
|---|-----------------------------------|--------------------------------|
| Densidade (g / cm ³) | 0,9 | 0,9 |
| Módulo elástico (MPa) | 61 | 16,5 |
| Resistência ao impacto (kJ / m ²) | 80 | 16 |
| Opacidade (%) | 1,7 | 85 |
| Cristalinidade (%) | 30 – 40 | 40 – 60 |
| Temperatura de fusão (°C) | 168 | 163 |

Ademais, o polipropileno pode ser homopolímero, copolímero randômico ou copolímeros heterofásico. Os homopolímeros são obtidos a partir da polimerização do propeno, apresentando cristalinidade, rigidez, dureza e resistência térmica. Os copolímeros randômicos são sintetizados pela inserção de eteno na cadeia, o que confere propriedades ópticas, resistência mecânica, transparência e brilho. Por fim, os copolímeros heterofásicos são produzidos em reatores em série, apresentando baixa transparência e alta resistência ao impacto (ROSA; SANTOS, 2016).

3.2.1 Processo de combustão dos polímeros

As propriedades dos materiais poliméricos variam em função da temperatura a que são submetidos. Com o aumento da temperatura, a vibração dos segmentos da cadeia aumenta, enfraquecendo as forças coesivas entre as moléculas. Isso leva a uma diminuição na coesão, resultando em um amolecimento do material que, por sua vez, afeta propriedades físicas, ópticas, mecânicas e elétricas (MENTES et al., 2023). A combustão dos polímeros é similar à combustão de outros materiais sólidos. Contudo, a característica dos polímeros para propagar o fogo longe do ponto de origem é crítica, já que muitos polímeros tendem a derreter e gerar fluxos inflamáveis. Esta propensão à propagação do fogo pode ser influenciada por fatores como a presença de aditivos, a estrutura molecular do polímero e as condições ambientais (THEERTHAGIRI et al., 2019).

Os polímeros, como a maioria dos produtos orgânicos, possuem um grau variável de inflamabilidade e podem sofrer processo de combustão durante o uso, podendo levar a uma série de problemas sociais e ambientais. A combustão é uma reação química exotérmica entre um combustível e um comburente, geralmente o oxigênio. Para ocorrer a combustão, é necessário a presença de uma fonte de calor, combustível e oxigênio (CAMINO, 2018). No entanto, a queima de materiais poliméricos é um processo complexo que envolve uma série de processos físicos e químicos, nos quais as substâncias reagem com o oxigênio do ar, liberando calor e produzindo produtos como água, CO e CO₂. O processo de combustão é geralmente dividido em cinco estágios: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e propagação e extinção, conforme ilustrado na Figura 2.

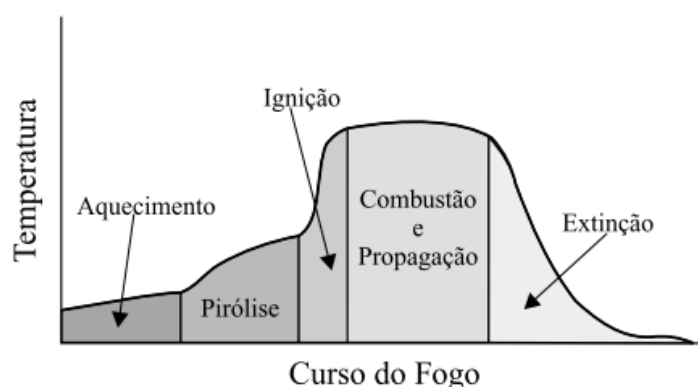


Figura 2. Representação dos estágios de combustão. Fonte: Gallo e Agnelli (1998).

De acordo com Snegirev et al. (2019), o processo de combustão se inicia quando uma fonte de calor provoca o aquecimento do polímero. Na decomposição por pirólise os

polímeros maiores começam a se decompor em moléculas menores devido ao aquecimento, onde ocorrem reações de quebra de cadeia. No entanto, a ignição só acontecerá se a proporção dos gases inflamáveis estiver dentro do limite de inflamabilidade. Nesse caso, a chama pode se propagar por toda a substância a partir do ponto de combustão. À medida que a chama se propaga, a disponibilidade de material combustível e/ou oxigênio diminui gradualmente, até que o calor gerado pelas reações de combustão não seja mais suficiente para manter a região de queima em uma temperatura elevada e, então, a chama se extinguirá gradualmente (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

Segundo Marti et al. (2018) existem diversos métodos empregados para avaliar a inflamabilidade dos materiais poliméricos, de modo a analisar a melhor aplicabilidade de cada polímero. Essas técnicas são essenciais para entender o comportamento dos materiais em condições de incêndio e desenvolver estratégias para melhorar sua resistência ao fogo. O teste vertical UL94 é amplamente empregado para avaliar a inflamabilidade e a velocidade de propagação das chamas em materiais plásticos.

Nesse procedimento, a amostra é submetida a uma queima sob condições de chama específicas durante um intervalo de 10 s. Após a fonte de ignição ser removida, o período necessário para a extinção das chamas oferece uma indicação das características de retardamento de fogo da amostra, sendo esse tempo chamado de t_1 (MARTI et al., 2018). O processo é repetido mais uma vez, onde o tempo necessário para o material autoextinguir as chamas novamente é chamado de t_2 e o tempo de duração da chama de incandescência após a segunda queima é considerado t_3 . As classificações V0, V1 e V2 são frequentemente necessárias para cumprir regulamentações, especialmente no âmbito da indústria elétrica e de dispositivos eletrônicos (HU et al., 2018). A tabela 2 apresenta os requisitos para a classificação conforme a UL94.

Tabela 2. Critérios de avaliação do teste de queima vertical. Fonte: adaptado de American National Standards Institute (2001).

| Critérios | V0 | V1 | V2 |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Valores individuais de t_1 e t_2 para cinco corpos de prova | <10s | <30s | <30s |
| Somatória de t_1 e t_2 para os cinco corpos de prova | <50s | <250s | <250s |
| Somatória de t_2 e t_3 para os cinco corpos de prova | <30s | <60s | <60s |
| Queima com chama incandescência até o prendedor | Não | Não | Não |
| Queima do algodão por gotas ou fagulhas emitidas | Não | Não | Sim |

Na Tabela 3, é possível encontrar o índice de oxigênio limitante (LOI), que também é um dos principais métodos utilizados para avaliar inflamabilidade de materiais. Esse índice mostra a quantidade mínima de oxigênio necessária para que um material sofra ignição. Materiais com um LOI abaixo de 21% têm maior propensão a queimar e quanto maior o valor do LOI, mais resistente o polímero é à chama (VAHIDI et al., 2020). A temperatura de ignição é a menor temperatura na qual a combustão pode ocorrer, enquanto a temperatura de degradação é a temperatura na qual a degradação termo oxidativa tem início (PAWELEC, 2014).

Tabela 3. Autoignição, LOI e índice de oxigênio dos polímeros. Fonte: adaptado de Bar et al. (2015).

| Polímero | Autoignição (°C) | LOI (%) | Degradação Térmica (°C) |
|-----------------------|-------------------------|----------------|--------------------------------|
| Polietileno | 370 | 18 | 399 |
| Polipropileno | 330 | 18 | 354 |
| Nylon 6 | 430 | 25 | 424 |
| Policarbonato | 500 | 25 | 476 |
| Poliestireno | 319 | 18 | 356 |
| Poliacrilonitrila | 480 | 27 | 320 |
| Resina epóxi | 427 | 19 | 427 |
| Poliéster insaturado | 330 | 20 | 380 |
| Policloreto de vinila | 180 | 38 | 450 |
| Politetrafluoretileno | 200 | 95 | 400 |

Outro método de caracterização do comportamento ao fogo de materiais poliméricos é a calorimetria de cone, que quantifica a redução da concentração de oxigênio nos gases resultantes da combustão de uma amostra sujeita a um fluxo de calor preestabelecido. Assim, diversos parâmetros podem ser obtidos, como a taxa de liberação de calor em relação ao tempo (HRR), o pico da taxa de liberação de calor (pHRR), a taxa total de liberação de calor (THR) e a taxa de perda de massa (MLR). Já a Análise Termogravimétrica (TGA) quantifica as variações de massa dos materiais em relação à temperatura, seguindo os critérios definidos pelas normas ASTM E1131 e ISO 11358. Através da TGA, são obtidos dados relacionados à temperatura de início (Tonset). Materiais com valores mais elevados de Tonset tendem a fornecer menos combustível para o processo de combustão, o que resulta em características de retardamento de chama (VAHIDI et al., 2020).

As características estruturais dos polímeros sintéticos restringem suas possibilidades de uso quando submetidos a altas temperaturas, uma vez que a maioria dos polímeros termoplásticos resultam em degradação térmica, impactando na sua durabilidade e limitando suas aplicações em diversas áreas (ZUKOWSKI et al., 2021). A rápida taxa de combustão e a

intensa liberação de calor representam consideráveis riscos para a segurança de vidas humanas e propriedades. Para evitar o perigo de incêndio, diferentes tipos de retardadores de chama são frequentemente incorporados ao PP para aprimorar suas propriedades retardantes de chama, como compostos de hidróxido metálico, retardadores de chama contendo bromo, sistemas sinérgicos com trióxido de antimônio, entre outros (HUANG et al., 2020). Segundo Zukowski et al. (2021), esses aditivos têm a capacidade de formar uma camada protetora na superfície do material em chamas para impedir o acesso de oxigênio à região de reação, ou de produzir compostos químicos que inibem a combustão, resultando em uma redução da temperatura da chama e retardando a decomposição térmica do material.

3.3 CARGAS RETARDANTES DE CHAMA

Os retardantes de chama, componentes essenciais na indústria de polímeros, desempenham um papel fundamental na proteção contra incêndios ao modificar as propriedades de inflamabilidade dos materiais. Esses compostos podem ser classificados como halogenados ou não-halogenados, dependendo da presença ou ausência de halogênios em sua composição, como cloro ou bromo. A seleção do retardante de chama a ser incorporado no polímero, é determinada por uma série de fatores, incluindo o tipo de polímero, a geometria da peça e a aplicação final do produto. Esses aditivos desempenham um papel crucial no controle da propagação do fogo, atuando durante ou após a ignição do polímero, impedindo que a chama se desenvolva e se espalhe durante o processo de combustão (RASLAN; AWAD, 2021).

Alguns países restringiram o uso de compostos retardadores de chama halogenados, devido aos seus malefícios, motivando os pesquisadores na área de ciência dos materiais a se dedicarem à criação de retardadores de chama não halogenados. Desde então, esse campo de estudo tem se desenvolvido de maneira progressiva. Os retardadores de chama não halogenados são categorizados pelos que contêm fósforo, os que possuem elementos diversos, os que possuem boro, os que apresentam sílica e aqueles que incluem hidróxidos de metal, como magnésio e alumínio (SYKAM et al., 2022). A distribuição global do consumo de diferentes retardantes de chama está representada na Figura 3.

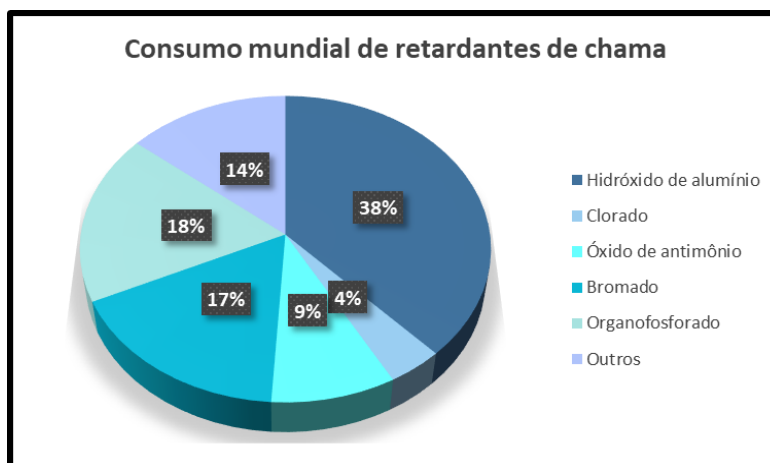


Figura 3. Consumo mundial de retardantes de chama. Fonte: adaptado de IHS Consulting (2020).

As cargas retardantes de chama halogenadas são eficazes na prevenção de incêndios, mas elas também podem apresentar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Os halogênios são conhecidos por serem persistentes e bioacumulativos, o que significa que eles podem se acumular no meio ambiente e nos organismos vivos ao longo do tempo. Além disso, quando os materiais contendo cargas retardantes de chama halogenadas são queimados ou descartados em aterros, elas podem liberar compostos tóxicos na atmosfera, solo e água. Estudos sugerem que a exposição a compostos de halogênios pode estar associada a vários problemas de saúde, incluindo efeitos sobre o sistema nervoso, sistema endócrino, sistema imunológico e aumento do risco de câncer. Por isso, é importante tomar precauções para minimizar a exposição a essas substâncias (RASLAN; AWAD, 2021).

Ao utilizar aditivos retardantes de chama em polímeros para aplicações que requerem níveis mais altos de segurança, é essencial que estes atendam a uma série de requisitos básicos. Esses aditivos devem fornecer um efeito durável com quantidades adicionadas mínimas, ser facilmente incorporáveis e não causar corrosão em equipamentos de mistura e processamento. Além disso, eles não devem afetar as propriedades mecânicas do polímero, nem decompor ou reagir com o material durante o processamento; não devem alterar a estabilidade do polímero e devem ser atóxicos, produzindo pouca fumaça. Muitas vezes, um único aditivo retardante de chama não é capaz de atender a todos esses requisitos para todos os tipos de polímeros e aplicações, sendo comum a utilização de combinações de aditivos retardantes de chama (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

Geralmente, os retardantes de chama são adicionados à matriz polimérica por meio de mistura física (como aditivo retardador de chama) ou por meio de ligações covalentes (como retardador de chama reativo), durante o processo de polimerização (SYKAM et al., 2022). Entretanto, é essencial se ater à homogeneidade do compósito, uma vez que a fragilidade e a

baixa resistência ao impacto de um material podem ser resultadas da dispersão inadequada de aditivos em sua composição (WANG, 2020). É importante salientar também que embora esses aditivos possam retardar a taxa de queima em caso de incêndio, eles não garantem que um material combustível se torne incombustível após sua adição. Apesar disso, o uso de retardantes de chama pode significativamente aumentar a resistência do polímero à ignição por um período mais longo (YUSSUF et al., 2022).

Para avaliar a eficácia da carga polimérica selecionada, principalmente para aplicações como em meios de transporte, construção civil e equipamentos eletrônicos, é crucial avaliar adequadamente a reação do material polimérico ao fogo. Embora seja preferível testar a peça já produzida e em condições reais de uso, os altos custos desses testes fazem com que os ensaios em laboratório sejam mais comuns. Ademais, o comportamento ao fogo dos produtos é afetado não apenas pelo material em si, mas também pela sua forma, superfície e massa (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

3.3.1 Cargas retardantes de chama de fontes renováveis

Os retardantes de chama são adicionados aos polímeros para atender aos requisitos de segurança contra a ignição e propagação do fogo. No entanto, esses aditivos podem causar efeitos colaterais indesejados. Durante a queima, os gases produzidos pela fumaça contêm produtos tóxicos, o que pode levar à supressão do fogo, mas resultar em grande quantidade de fumaça em vez de uma completa combustão com pouca liberação de fumaça. Além disso, a combustão incompleta de materiais orgânicos pode levar à formação de produtos mais complexos e nocivos, enquanto a combustão completa leva à formação de moléculas simples, como CO₂. A situação é mais crítica com retardantes de chama que atuam quimicamente na etapa de ignição, como compostos halogenados (ANTOUN et al., 2022).

Os retardadores de chama halogenados são ainda empregados em compósitos termoplásticos em diversos países, mesmo que eles apresentem riscos à saúde humana e causem poluição ambiental durante o processo de combustão. Como alternativa, é possível empregar retardadores de chama sem halogênio, que são mais ecologicamente corretos, possuem baixo custo, capacidade de carbonização e baixa toxicidade. É importante salientar que os retardantes de chama não halogenados podem ser produzidos tanto a partir de fontes renováveis quanto não renováveis (ZHAN et al., 2022).

Durante as últimas décadas, foram realizadas diversas pesquisas na área de retardantes de chama para polímeros livres de halogênio, já que materiais poliméricos contendo halogênio

também podem danificar equipamentos de alto valor (HEINZ et al., 2021). Segundo Wang et al. (2022), os materiais de base biológica são considerados um tipo de material natural com grande variedade e reservas. Eles têm chamado muita atenção devido ao seu baixo custo, disponibilidade abundante e fácil acesso. Algumas estruturas naturais, como a quitosana, a lignina, a ciclodextrina e o amido, possuem grupos polihidroxilados, que podem ser usados como fontes de carbono para retardantes de chama intumescentes (IFR), já que durante a combustão esses grupos se reticulam com o carbono através da esterificação.

Atualmente, o método básico de modificação de materiais retardantes de chama de base biológica consiste em introduzir elementos retardadores de chama, como nitrogênio, fósforo, silício, entre outros, em moléculas de base biológica. No entanto, o desenvolvimento desses materiais ainda enfrenta muitos desafios. Um deles é a baixa eficiência retardante de chama dos retardadores de chama de base biológica, o que geralmente requer uma grande quantidade deles para obter um retardamento de chama satisfatório. Isso pode afetar significativamente as propriedades mecânicas do material, além de apresentar baixa estabilidade térmica e carvão residual instável durante a combustão. Apesar disso, o desenvolvimento de retardadores de chama de base biológica ainda é uma abordagem promissora e sustentável para aplicações industriais (WANG et al., 2022).

Rabello e De Paoli (2013) afirmam que as cargas devem ser selecionadas em função da composição e aplicação do compósito. Por exemplo, no ramo da construção civil o aditivo antichama deve proporcionar uma menor geração de calor e fumaça, possibilitando um maior tempo para fuga em casos de incêndios. Segundo Madyaratri et al. (2022), o uso de materiais e produtos com menor impacto ambiental é um desafio atual que requer a realização de pesquisas para avaliar a possibilidade de substituição ou redução do uso de materiais sintéticos por alternativas mais sustentáveis.

3.3.1.1 Lignosulfonato

Os lignosulfonatos são compostos poliméricos aniônicos complexos que são obtidos em conjunto com a celulose durante a polpação ácida sulfito ou bissulfito da madeira. Durante esse processo, lascas de madeira são submetidas a altas temperaturas e pressões, geralmente a 135°C por 8 horas. Esse processo resulta em um licor de lignina, que é fragmentado e sulfonatado, produzindo principalmente lignosulfonatos como subprodutos (DANNER et al., 2015). A Figura 4 apresenta a unidade estrutural típica de uma molécula de lignosulfonato.

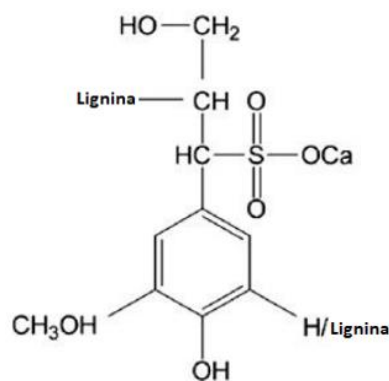


Figura 4. Molécula típica de lignosulfonato, representada pelo lignosulfonato de cálcio. Fonte: adaptado de Danner et al. (2015).

Segundo Huang et al. (2018), os cátions Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ou amônio podem substituir o hidrogênio no grupo sulfônico, dependendo do tipo de sal sulfito utilizado em conjunto com o ácido sulfônico durante o processo de polpação. Durante o processo de polpação sulfito, as reações de sulfonação e hidrólise são as principais responsáveis pela solubilização da lignina. A Figura 5 ilustra essas duas reações em condições ácidas típicas de processos de polpação sulfito.

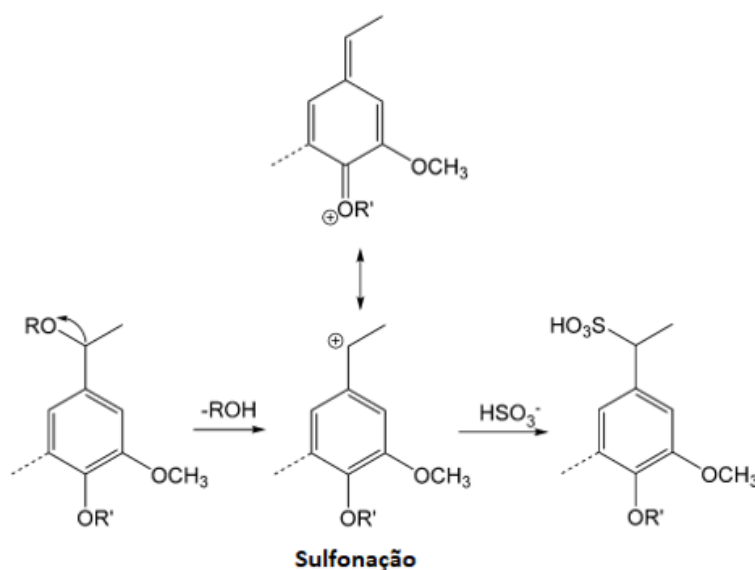


Figura 5. Reações da polpação de sulfito ácido para produzir lignosulfonatos. Fonte: adaptado de Aro e Fatehi (2017).

A formação do intermediário quinona ocorre pela perda de um grupo hidroxila ou clivagem da ligação éter, que em seguida reage com substratos fenólicos ou não fenólicos por meio de um cátion benzílico (hidrólise). Na sequência, íons sulfito presentes na solução adicionam-se a esta estrutura intermediária na posição a para formar unidades de ácido sulfônico benzil (sulfonação), o que aumenta a solubilidade dos lignosulfonatos. Dessa forma,

a sulfonação é resultado da retirada de elétrons causada pela primeira adição do grupo sulfônico. Já em condições neutras, ocorre hidrólise somente com intermediários fenólicos, como representado na Figura 6. Nesse caso, o grupo de ácido sulfônico na posição “a” aumenta a facilidade de adição de outro grupo sulfônico na posição “b” devido à capacidade de retirada de elétrons, o que resulta na despolimerização do éter b-arílico (ARO; FATEHI, 2017).

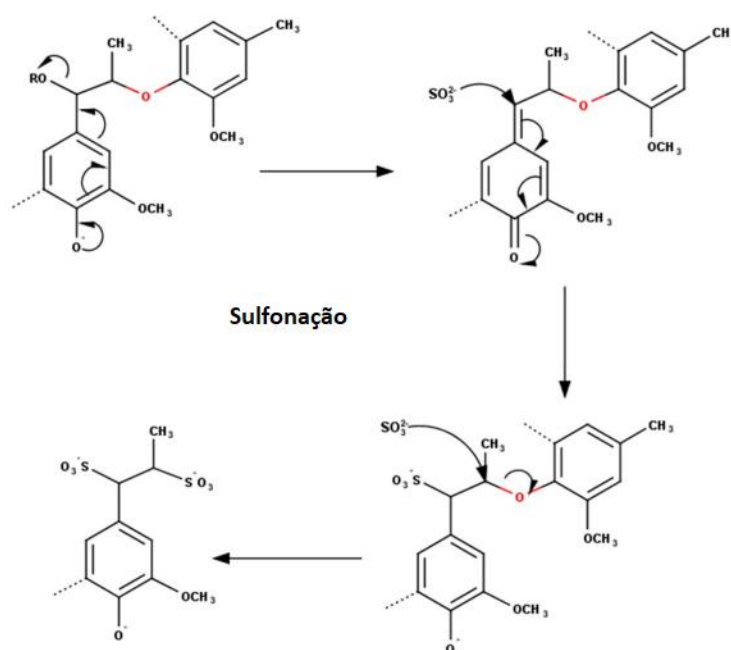


Figura 6. Reações da polpação do sulfito neutro para produzir lignosulfonatos. Fonte: adaptado de Aro e Fatehi (2017).

Ainda segundo Aro e Fatehi (2017), o licor esgotado do processo de polpação sulfito, apesar de diluído, contém impurezas. Como os lignosulfonatos são solúveis em água, a acidificação do licor esgotado não é suficiente para precipitá-los. Por isso, a filtração por membrana é uma alternativa para recuperá-los, uma vez que os lignosulfonatos têm massa molar maior do que os outros componentes presentes no licor. Nesse processo, os lignosulfonatos ficam retidos, enquanto a membrana permite a passagem das moléculas menores presentes no licor.

Entretanto, a ultrafiltração não é o método mais econômico. Durante o processo de filtração, as substâncias retidas pela membrana podem se acumular na sua superfície, formando uma camada de incrustação que reduz a eficiência da filtração, requerindo procedimentos de limpeza ou substituição da membrana, o que aumenta os custos operacionais. Além disso, pode ocorrer uma polarização da concentração, pois a concentração

das substâncias retidas pode formar uma camada de alta concentração que diminui a taxa de fluxo do permeado (PETRUS; TESSARO, 2019).

Uma alternativa comercial é o método Howard, que utiliza o cálcio para recuperar lignosulfonatos. Nesse método, representado pela Figura 7, a cal é adicionada para precipitar o sulfito de cálcio, para ser filtrado e removido. A adição de cal leva a formação de lignosulfonato de cálcio que também podem ser lavados e filtrados.

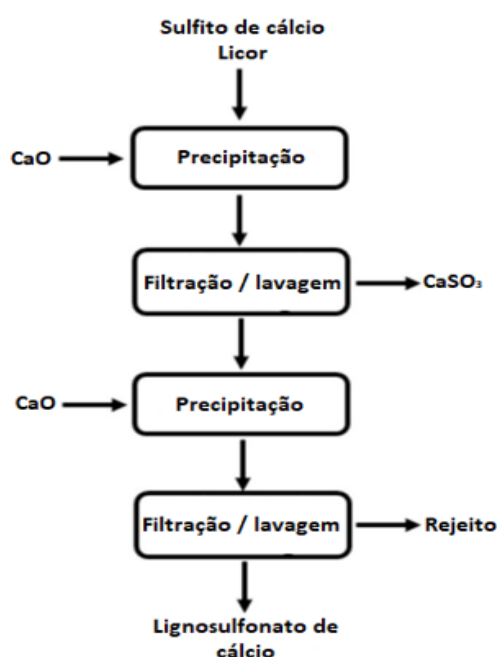


Figura 7. Método de Howard para separar lignosulfonatos. Fonte: O autor, (2023).

É importante destacar que as características do lignosulfonato podem ser afetadas não somente pelas condições do processo de polpação da lignina, mas também pelo tipo de madeira utilizado na síntese da lignina. Isso ocorre devido à diversidade de grupos químicos e distribuição da massa molar, que influenciam as propriedades do lignosulfonato. Por apresentar uma natureza anfifílica, em que uma parte da molécula é solúvel em água e outra em lipídios, os lignosulfonatos são comumente utilizados como aditivos em diversas suspensões, melhorando a dispersão e estabilidade. Essa característica permite que o lignosulfonato seja usado em diversas aplicações industriais, como aglomerantes, aditivos para concreto e cerâmicas, entre outros (ZHOU et al., 2019).

De acordo Schneider et al. (2021), é possível melhorar as propriedades mecânicas de misturas poliméricas pela adição de lignosulfonato. O lignosulfonato tem potencial para atuar como retardante de chama devido à sua estrutura aromática inerente, grupos sulfonila, hidroxila, fenólicos e carboxilas, que possuem propriedades que favorecem a formação de

ligações químicas e interações com a superfície do material. Essas interações originam uma camada protetora que atua retardando a propagação do fogo, além de favorecer a liberação de gases que ajudam a eliminar as chamas (LI et al., 2020). Além disso, possui a capacidade de atuar como ácido e fornecer fonte de carbono no sistema de retardamento de chama, o que pode potencialmente acelerar a formação de resíduos carbonizados mais estáveis e reduzir a taxa de combustão (WANG et al., 2023).

3.4 ZIRCÔNIO

Alguns metais têm demonstrado potencial como retardante de chama, como o zircônio, alumínio, titânio e o zinco. Dentre esses metais, foi investigado na literatura a relevância de suas propriedades térmicas, tendo como seleção a utilização de zircônio ou titânio. Porém, devido ao valor do zircônio ser inferior ao do titânio (72 % mais barato considerando que 1 kg de zircônio custe por volta de R\$ 820), foi optado pela sua utilização (TRADIG ECONOMICS, 2024; METAL PROPERTIES, 2019).

O zircônio é um elemento químico metálico que pertence ao grupo 4 da tabela periódica, com o símbolo Zr e o número atômico 40. As ligas de zircônio (Zr) também têm despertado interesse em áreas como compósitos, materiais de revestimento nuclear, implantes biomédicos e materiais com memória de forma. Entretanto, a presença de oxigênio, nitrogênio e carbono no metal de zircônio podem alterar suas propriedades mecânicas. Para evitar a contaminação desses elementos, o metal de zircônio é produzido a partir de seus compostos em condições de vácuo ou atmosfera inerte (QIN, 2018).

Existem dois principais processos industriais para a produção de zircônio: o processo Van Arkel-de Boer, também conhecido como processo de iodeto ou processo de barra de cristal, e o processo Kroll. O processo Van Arkel-de Boer foi o primeiro processo industrializado para a produção de zircônio e é utilizado atualmente apenas quando é necessário obter um produto de extrema pureza. Ele envolve a formação do tetraiodeto de zircônio e à decomposição do iodeto para produzir zircônio metálico. Durante o processo, o metal impuro reage com o vapor de iodo para produzir o tetraiodeto de zircônio volátil em baixa temperatura. Esse vapor de iodeto se difunde em um filamento quente, onde o iodeto é dissociado termicamente, depositando zircônio metálico e liberando iodo para ser utilizado novamente (XU et al., 2015).

Já o método Kroll consiste em diversas etapas, incluindo redução e purificação adicional, sendo necessário um equipamento relativamente complexo e caro. Segundo Xu et

al. (2015), essas desvantagens trazem custos de produção elevados e diversas tentativas de modificação e aprimoramento do processo. A eletrólise de sais contendo flúor, por exemplo, é capaz de produzir zircônio metálico com pureza similar ao método Kroll, porém com geração de clorofluorcarbonetos (CFCs), que é prejudicial ao meio ambiente.

3.4.1 Propriedades do zircônio

Os compostos com zircônio vêm sendo cada vez mais explorados devido à suas características de possuir uma alta temperatura de fusão (superior ao ferro), ser termicamente estável e ter a possibilidade da formação de uma camada protetora. O zircônio também é um metal leve, com metade da densidade do aço (DOWLING et al., 2018). Além disso, uma das principais propriedades do zircônio é a sua resistência à corrosão, especialmente em ambientes altamente ácidos e alcalinos. O metal também possui alta resistência mecânica e rigidez, além de baixa condutividade térmica e elétrica, o que o torna útil em aplicações que exigem transferência de calor ou eletricidade, como em tubos ou em componentes eletrônicos. Porém, é essencial ressaltar que os elementos da liga têm influência na resistência mecânica e na corrosão do zircônio (QIN, 2018). Algumas propriedades do zircônio se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades do zircônio. Fonte: adaptado de Gray (2011).

| Zircônio (Zr) | |
|-------------------------------------|-----------|
| Peso atômico (u) | 91,224 |
| Densidade (g/cm ³) | 6,511 |
| Eletronegatividade (escala Pauling) | 1,33 |
| Ponto de fusão (°C) | 1852 |
| Ponto de ebulição (°C) | 4408,85 |
| Condutividade térmica (W/mK) | 22,7 |
| Estrutura cristalina | Hexagonal |

3.4.2 Aplicações do zircônio em compósitos poliméricos

Diversos íons metálicos têm sido explorados para aumentar a eficiência de retardantes de chama intumescentes. Esses íons podem não só facilitar a reticulação de resinas, aumentando sua estabilidade térmica, como também acelerar a desidrogenação, resultando em maior rendimento de resíduos de carvão e reduzindo a inflamabilidade do material (ZHANG et al., 2020). Apesar de as nanocargas de metais não possuírem naturalmente propriedades de retardamento de chamas, sua adição em pequenas quantidades a compósitos poliméricos

geralmente resulta em uma notável melhoria da estabilidade térmica, redução da emissão de fumaça, controle da taxa máxima de liberação de calor e desaceleração da propagação das chamas nos nanocompósitos. Além disso, é válido salientar que a presença de íons de zircônio em polímeros pode contribuir para a formação de uma camada protetora que atua retardando a propagação da chama (VAHIDI et al., 2020).

Conforme Yu et al. (2018), nos últimos anos houve um aumento significativo no interesse pelo desenvolvimento de compósitos poliméricos que contêm uma fase inorgânica. De fato, esses compósitos apresentam uma ampla variedade de propriedades aprimoradas simultaneamente, como resistência mecânica, termomecânica, barreira contra gases e retardamento de chama, mantendo a leveza e a transparência óptica do polímero. A utilização combinada de aditivos retardantes de chama convencionais e o zircônio como agente sinérgico é uma alternativa promissora para conferir excelentes propriedades retardantes aos compósitos.

Recentemente, têm sido empregado fosfato de zircônio cristalino (α -ZrP) em compósitos poliméricos devido às suas propriedades de resistência térmica e estabilidade química, capacidade de troca iônica, além da facilidade de intercalação e/ou esfoliação. Dessa forma, o α -ZrP pode ser empregado como um enchimento retardador de chama sinérgico para o desenvolvimento de compósitos retardantes de chama. Além disso, as propriedades retardantes do polímero em relação à chama dependem essencialmente da sua interação com a matriz polimérica, a qual pode ser melhorada por meio da funcionalização dos materiais inorgânicos ou por meio da utilização de um híbrido orgânico-inorgânico (KHANAL et al., 2020).

O óxido de zircônio, por sua vez, é conhecido por sua alta resistência mecânica, alto ponto de fusão, dureza e estabilidade química (DANG et al., 2022). Portanto, alguns estudos têm investigado o potencial do óxido de zircônio como retardante de chama em polímeros. Wang et al. (2010) sintetizaram um compósito de polipropileno retardante de chama com nanopartículas de óxido de zircônio (ZnO_2). Após a caracterização, observou-se que a taxa de liberação de calor dos compósitos retardantes de chama diminuiu, e o ZnO_2 promoveu camadas de carvão e melhorou a resistência à chama do polímero.

Além disso, há diferentes meios para a incorporação do zircônio em uma matriz polimérica. Okhlopkova et al. (2016) prepararam nanocompósitos com base em polietileno de alto peso molecular e nanopartículas de compostos inorgânicos (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , AlN , Si_3N_4) por meio de uma mistura em fase líquida dos componentes sob a ação contínua de vibrações ultrassônicas. Essa abordagem permite a dispersão de aglomerados de

nanopartículas em um meio líquido e distribuição uniforme das nanopartículas na matriz polimérica. Dessa forma, os nanocompósitos demonstraram maior resistência mecânica e elasticidade em comparação ao polímero puro.

Processos de deposição do zircônio em um substrato também vem sendo investigados para que posteriormente esses compostos possam ser aplicados em compósitos poliméricos.

3.4.2.1 Processo de deposição do zircônio

Segundo Li et al. (2021), a deposição de metais pode ser realizada por diversos métodos, incluindo rotas químicas e físicas. A rota química envolve a utilização de soluções químicas ou gases, como na eletrodeposição e na deposição química em fase vapor (CVD), enquanto a rota física emprega técnicas como a evaporação, *sputtering* e feixe de íons, que utilizam energia para remover átomos de metal e depositá-los em um substrato. No que diz respeito às implicações ambientais, as técnicas físicas são mais benéficas, já que a rota química utiliza produtos químicos e soluções que podem gerar resíduos tóxicos e poluentes. Ademais, as técnicas físicas tendem a requerer menos energia e ser mais eficientes em termos de material utilizado.

A técnica de *magnetron sputtering* ou pulverização catódica consiste em uma câmara de vácuo, um alvo conectado a uma fonte de tensão, um substrato, uma bomba de vácuo e uma entrada para o gás de pulverização. A aplicação de uma tensão negativa ao alvo, por meio de uma corrente contínua, cria um campo elétrico. Quando um gás de pulverização, como o argônio (Ar), é introduzido na câmara, elétrons e íons presentes são afetados pelo campo elétrico, sendo que os elétrons são repelidos pelo alvo carregado negativamente e, se ganharem energia suficiente do campo elétrico, ionizarão o gás de pulverização. Os íons Ar carregados positivamente serão atraídos para o alvo, onde colidem com sua superfície, causando diversas colisões (FAGER, 2014). Com a alta densidade de plasma, as colisões com a superfície do metal alvo são mais frequentes, resultando em uma taxa de deposição mais elevada. Além disso, como o plasma está confinado próximo ao cátodo, os íons de argônio não atingem o substrato, o que evita danos e aquecimento excessivo da superfície do substrato (BLEYKHER et al., 2018). Muitas vezes, a criação de multicamadas é utilizada de maneira vantajosa em várias aplicações, onde o alto número de interfaces pode contribuir para melhorar as propriedades mecânicas (KAWASAKI et al., 2018). A Figura 8 apresenta um processo simples de *magnetron sputtering*.

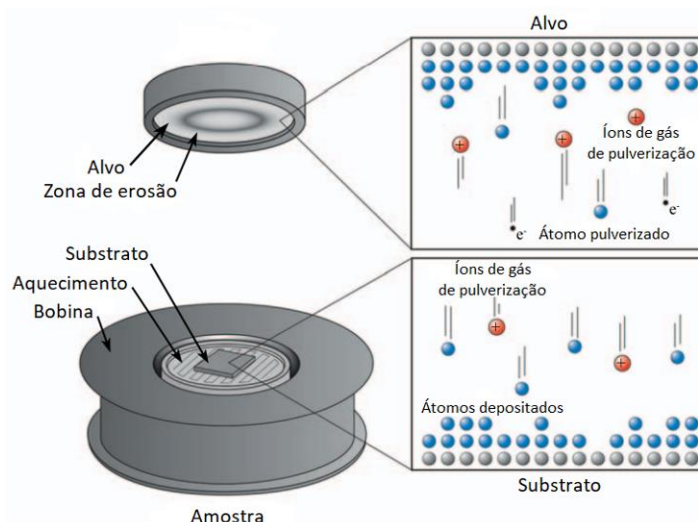


Figura 8. Processo de deposição de metais por *magnetron sputtering*. Fonte: adaptado de Fager (2014).

Conforme Gudmundsson (2020), esse processo é geralmente utilizado na produção de filmes finos metálicos e compostos, sendo empregado em diversas aplicações industriais. Ao longo dos anos, a tecnologia de pulverização catódica tem sido continuamente aprimorada para melhorar a utilização do alvo, aumentar a ionização das espécies pulverizadas, aumentar as taxas de deposição e minimizar instabilidades elétricas, além de reduzir os custos operacionais. Segundo Shumov et al. (2018), a pulverização catódica permite obter revestimentos com boa aderência à superfície tratada e baixa porosidade, mesmo em baixas espessuras.

Wu et al. (2024) depositaram filmes compósitos de diboreto de zircônio com cobre (Cu-ZrB₂) em substratos de Si usando o método de *magnetron co-sputtering* com duplo alvo. Esse processo resultou em valores de emissividade infravermelha muito baixos em 3-5 e 8-14 μm , medindo 0,309 e 0,294 respectivamente, demonstrando que os filmes compósitos à base de ZrB₂ têm grandes potenciais em aplicações de baixa emissividade infravermelha. Ademais, Singh et al. (2013) depositaram filmes finos de Zr-N em substrato de Si através de uma técnica de pulverização de magnetron pulsada. Análises de Raman confirmaram a formação da fase ZrN nos filmes e as características de ligação química foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. O estudo também revelou que houve um aumento na dureza e no módulo de elasticidade em relação ao substrato.

3.5 COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RETARDANTES DE CHAMA

Os compostos de polipropileno como retardantes de chama são amplamente utilizados em aplicações que exigem alta segurança contra incêndios. No entanto, é importante

considerar que a adição de aditivos pode afetar outras propriedades do polipropileno, como a resistência mecânica, transparência e processabilidade, e, portanto, deve ser cuidadosamente avaliada para garantir que as propriedades necessárias para a aplicação final sejam mantidas. Schneider et al. (2021) avaliaram as propriedades morfológicas, físicas, térmicas e de condutividade térmica de misturas de polipropileno (PP) e lignosulfonato (LS). Foram preparadas misturas de PP e LS em diferentes proporções e as propriedades das misturas foram avaliadas por meio de análises morfológicas, físicas, térmicas e de condutividade térmica.

Os resultados mostraram que a adição de LS às misturas de PP melhorou significativamente as propriedades de resistência térmica e de condutividade térmica, mas reduziu as propriedades mecânicas, como a resistência à tração e a dureza. Além disso, as análises morfológicas mostraram que as misturas de PP e LS apresentaram uma estrutura mais heterogênea em comparação com o PP puro. O estudo concluiu que o lignosulfonato pode ser uma adição promissora para melhorar as propriedades térmicas e de condutividade térmica do polipropileno, mas pode comprometer as propriedades mecânicas.

Xu et al. (2018), aprimoraram as propriedades térmicas e de retardância de chama do polipropileno por meio do desenvolvimento de um sistema retardante de chama intumescente. Esse sistema foi baseado em partículas compostas de fosfato de zircônio α . O estudo avaliou os efeitos da incorporação dessas partículas no polipropileno, analisando sua resistência ao fogo e características térmicas. Os resultados obtidos revelaram que uma carga com 24% em peso de retardante de chama intumescente alcançou a classificação UL-94 V-0. Já Chen et al. (2021), utilizaram nanofolhas de fosfato de zircônio (ZrP) decoradas com um retardante de chama macromolecular contendo N-alcoxiamina para investigar o efeito sinérgico na retardância à chama do polipropileno. Os resultados obtidos demonstraram melhorias significativas na resistência ao fogo do polímero, sendo que com a adição de 6,3% em peso da carga e 18,7% de polifosfato de amônio, o material também atingiu a classificação UL-94 V0.

Ademais, Gao et al. (2019) sintetizaram e caracterizaram um retardante de chama para o polipropileno (PP) a partir do ácido fítico, um composto orgânico abundante em plantas. O composto, denominado IPAPP, foi preparado por meio da modificação química do ácido fítico e adicionado em diferentes proporções ao PP. As propriedades de inflamabilidade dos compósitos resultantes foram avaliadas por meio de testes de inflamabilidade, calorimetria e análises de gases emitidos durante a queima. Os resultados mostraram que a adição de 18% de IPAPP ao PP atingiu a classificação UL-94 V0, reduzindo a taxa de

propagação da chama e a emissão de gases tóxicos. Além disso, o IPAPP não teve impacto negativo nas propriedades mecânicas e térmicas do PP.

A literatura mostra que tanto o zircônio como os derivados de lignina apresentam características de materiais retardantes de chama. Contudo, até o presente momento não foram encontrados estudos que utilizaram deposição do zircônio via *magnetron sputtering* em um substrato de lignosulfonato com o objetivo de obter materiais retardantes de chama. Segundo Yan et al. (2019), a presença de grupos sulfônicos (SO_3^-) e hidroxila (OH) no lignosulfonato faz com que ele apresente afinidade por íons metálicos, o que facilitaria a incorporação do zircônio no composto. Assim, percebe-se a necessidade da realização do presente trabalho avaliando a potencialidade de utilização destes materiais como aditivos retardantes de chama em compósitos poliméricos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais necessários para o desenvolvimento dos compósitos termoplásticos foram o polipropileno (PP), fosfato de amônio (AP), polifosfato de amônio (APP), sulfonol MEL (SULF), caracterizado por uma melamina sulfonada, lignosulfonato (LG) de sódio, zircônio metálico (Zr), óxido de zircônio (ZrO_2) e fosfato de zircônio (ZrP). O PP selecionado é um copolímero fornecido pela Braskem, grade CP 442 XP, com índice de fluidez igual a 6 g/10 min (230 °C/2,16 kg). O AP e o APP foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, assim como o ZrO_2 e o ZrP. O SULF foi obtido através da QGP Tanquímica. Já o LG, de nome comercial de Ultrazine NA, na forma de pó, foi fornecido pela Borregaard Linotech Brasil.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Descrição das etapas

Primeiramente, foram realizados testes preliminares de UL-94 com PP e LG (lignosulfonato), PP e diferentes compostos de zircônio (óxido de zircônio e fosfato de zircônio), além de compósitos de PP, LG e ZrO_2 e PP, LG e ZrP. Além disso, foram analisados o efeito dos aditivos fosfato de amônio (AP), polifosfato de amônio (APP) e sulfonol (SULF) junto ao PP, com teores definidos baseados em Chen et al., (2021) e Zhang et al. (2012). A Tabela 5 apresenta os compósitos sintetizados dos aditivos junto ao PP.

Tabela 5. Etapa preliminar - Compósitos termoplásticos sintetizados. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | AP* | APP* | SULF* |
|-----------|-----|------|-------|
| PP | - | - | - |
| PP/18AP | 18 | - | - |
| PP/18APP | - | 18 | - |
| PP/15SULF | - | - | 15 |

AP= fosfato de amônio, APP= Polifosfato de amônio; SULF= sulfonol.

* % m/m.

Após, a metodologia proposta para o desenvolvimento dos compósitos foi subdividida em três etapas, sendo elas: a definição do tipo de aditivo antichama, a variação dos teores dos aditivos selecionados e a sintetização e incorporação do LGMod. Na primeira etapa, foram utilizados os compostos testados na etapa preliminar e inserido o lignosulfonato (LG), óxido de zirconio (ZrO_2) e fosfato de zirconio (ZrP). Foram fixados teores para o lignosulfonato e o

óxido ou fosfato de zircônio (ZrO_2 , ZrP), sendo de 8 e 5 % em massa, respectivamente. Apesar de serem encontrados diferentes teores dos compostos na literatura, o trabalho teve como base o estudo de Lu et al. (2022) e Chen et al. (2021). A Tabela 6 apresenta a nomenclatura dos compósitos desenvolvidos na primeira etapa, assim como os teores selecionados. Já a metodologia para o preparo desses materiais consta na Figura 9.

Tabela 6. Primeira etapa - Compósitos termoplásticos sintetizados. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | AP* | APP* | SULF* | LG* | ZrO ₂ * | ZrP* |
|---------------------------------|-----|------|-------|-----|--------------------|------|
| PP/18AP/8LG/5ZrO ₂ | 18 | - | - | 8 | 5 | - |
| PP/18AP/8LG/5ZrP | 18 | - | - | 8 | - | 5 |
| PP/18APP/8LG/5ZrO ₂ | - | 18 | - | 8 | 5 | - |
| PP/18APP/8LG/5ZrP | - | 18 | - | 8 | - | 5 |
| PP/15SULF/8LG/5ZrO ₂ | - | - | 15 | 8 | 5 | - |
| PP/15SULF/8LG/5ZrP | - | - | 15 | 8 | - | 5 |

AP= fosfato de amônio, APP= Polifosfato de amônio; SULF= sulfonol;
 LG= lignosulfonato; ZrO₂= óxido de zircônio; ZrP= fosfato de zircônio.
 * % m/m.

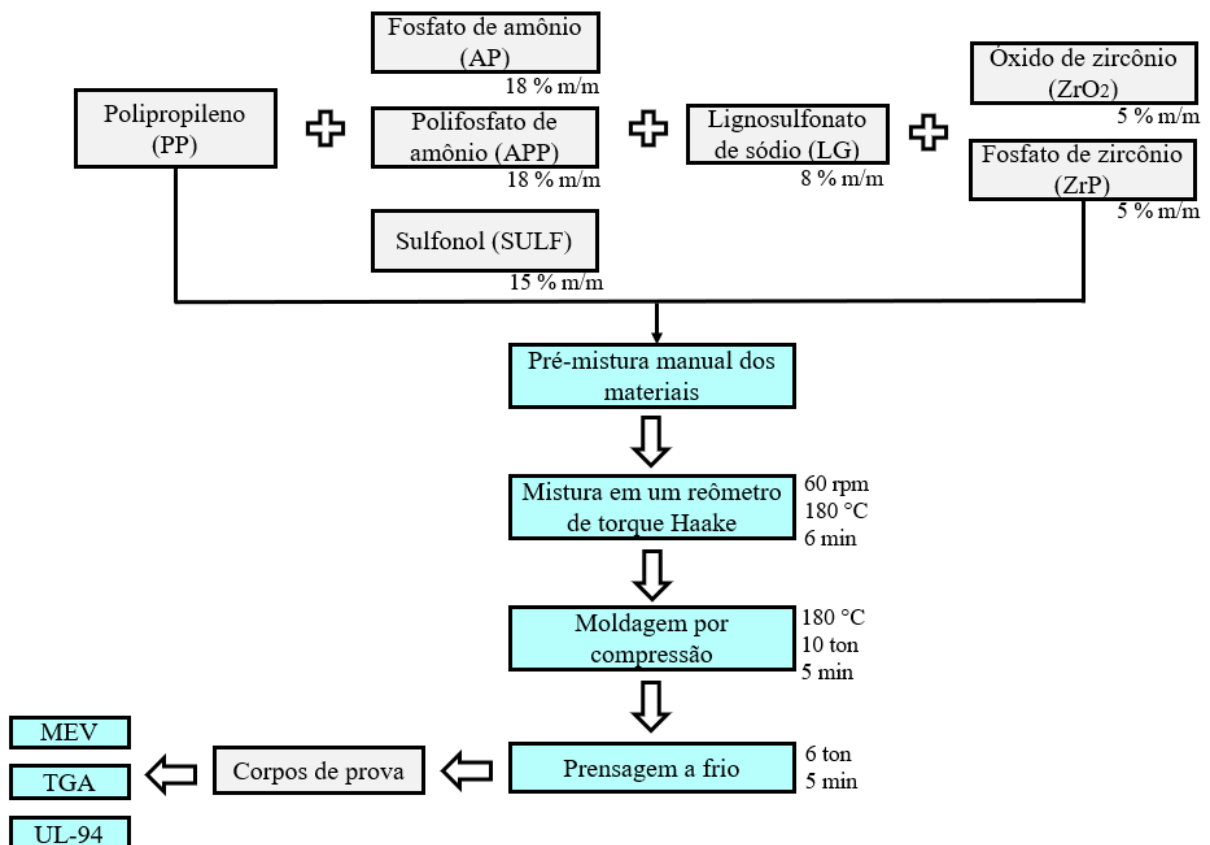


Figura 9. Fluxograma da primeira etapa para a obtenção dos compósitos. Fonte: O autor (2024).

Primeiramente, os materiais necessários para o preparo dos compósitos foram secos em uma estufa à 80°C por cerca de 8h. Para a mistura dos materiais foi utilizado um reômetro de torque Haake. Os materiais foram processados com uma velocidade de rotação de 60 rpm a

180 °C por 6 min. Então, os compósitos foram moldados em forma de placas por um processo de moldagem por compressão à uma temperatura de 180 °C e 10 toneladas por 5 minutos com 3 degasagens a cada 10 segundos. Após, os compósitos foram submetidos a uma prensa fria com pressão de 6 toneladas por cerca de 5 minutos. Os corpos de prova foram obtidos por meio do corte das placas, que posteriormente foram caracterizados.

Na segunda etapa foi analisado como diferentes teores do aditivo podem afetar as características térmicas do material. A análise desses diferentes teores de aditivo permite a identificação do teor ótimo que proporciona a melhor combinação de resistência térmica, estabilidade dimensional e propriedades mecânicas. Os teores para análise foram baseados no artigo de Lu et al. (2023) e estabelecidos em 10, 18 e 25 % em massa. A Tabela 7 apresenta a nomenclatura e as formulações dos compósitos para a segunda etapa.

Tabela 7. Segunda etapa - Compósitos termoplásticos sintetizados. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | AP* | SULF* | LG* | ZrO₂* | ZrP* |
|---------------------------------|------------|--------------|------------|-------------------------|-------------|
| PP/10AP/8LG/5ZrP | 10 | - | 8 | - | 5 |
| PP/18AP/8LG/5ZrP | 18 | - | 8 | - | 5 |
| PP/25AP/8LG/5ZrP | 25 | - | 8 | - | 5 |
| PP/10SULF/8LG/5ZrO ₂ | - | 10 | 8 | 5 | - |
| PP/18SULF/8LG/5ZrO ₂ | - | 18 | 8 | 5 | - |
| PP/25SULF/8LG/5ZrO ₂ | - | 25 | 8 | 5 | - |

AP= fosfato de amônio, SULF= sulfonol; LG= lignosulfonato;

ZrO₂= óxido de zircônio; ZrP= fosfato de zircônio.

* % m/m.

A Figura 10 mostra a metodologia utilizada para o preparo dos compósitos na segunda etapa. As condições de processamento e o método de sintetização dos materiais seguem a metodologia da primeira etapa, com a mistura dos materiais em um reômetro de torque Haake, moldagem por compressão e prensagem à frio.

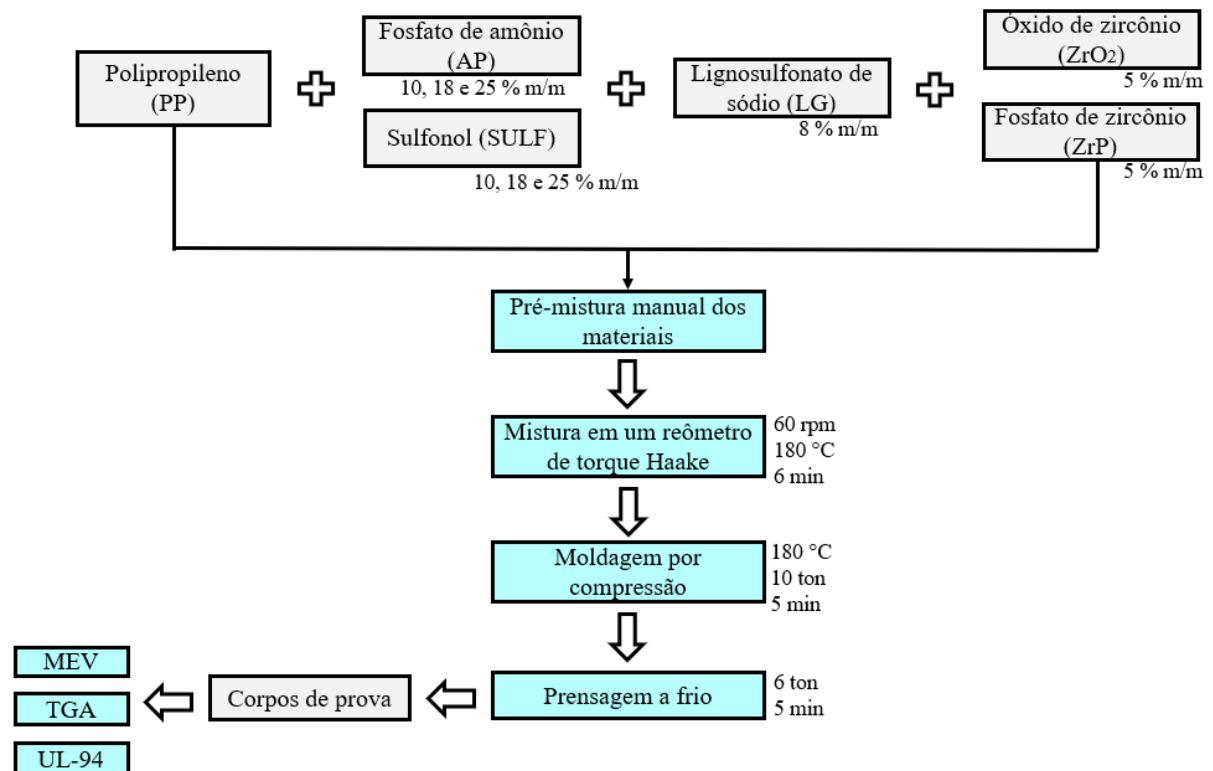


Figura 10. Fluxograma da segunda etapa para a obtenção dos compósitos. Fonte: O autor (2024).

Como terceira etapa, foi realizada a deposição do zircônio no lignosulfonato (LGMod) e esse foi incorporado nos melhores aditivos e teores obtidos anteriormente. Além disso, como na segunda etapa o maior teor de fosfato de amônio apresentou potencial nos compósitos, foi sintetizado esse teor de aditivo juntamente com o polipropileno. A Tabela 8 apresenta os compósitos sintetizados na terceira etapa.

Tabela 8. Terceira etapa - Compósitos termoplásticos sintetizados. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | AP* | SULF* | LGMod* |
|------------------|-----|-------|--------|
| PP/25AP | 25 | - | - |
| PP/8LGMod | - | - | 8 |
| PP/25AP/8LGMod | 25 | - | 8 |
| PP/15SULF/8LGMod | - | 15 | 8 |

AP= fosfato de amônio, SULF= sulfonol; LGMod= lignosulfonato modificado com zircônio.

* % m/m.

A metodologia para a sintetização dos compósitos da terceira etapa seguem o procedimento das etapas anteriores, como apresentado na Figura 11. Após essa etapa, foram selecionados os retardantes de chama de classificação conforme a UL-94 obtidos em todas as etapas e analisado o processo de queima com a câmara térmica, além de avaliadas as propriedades mecânicas.

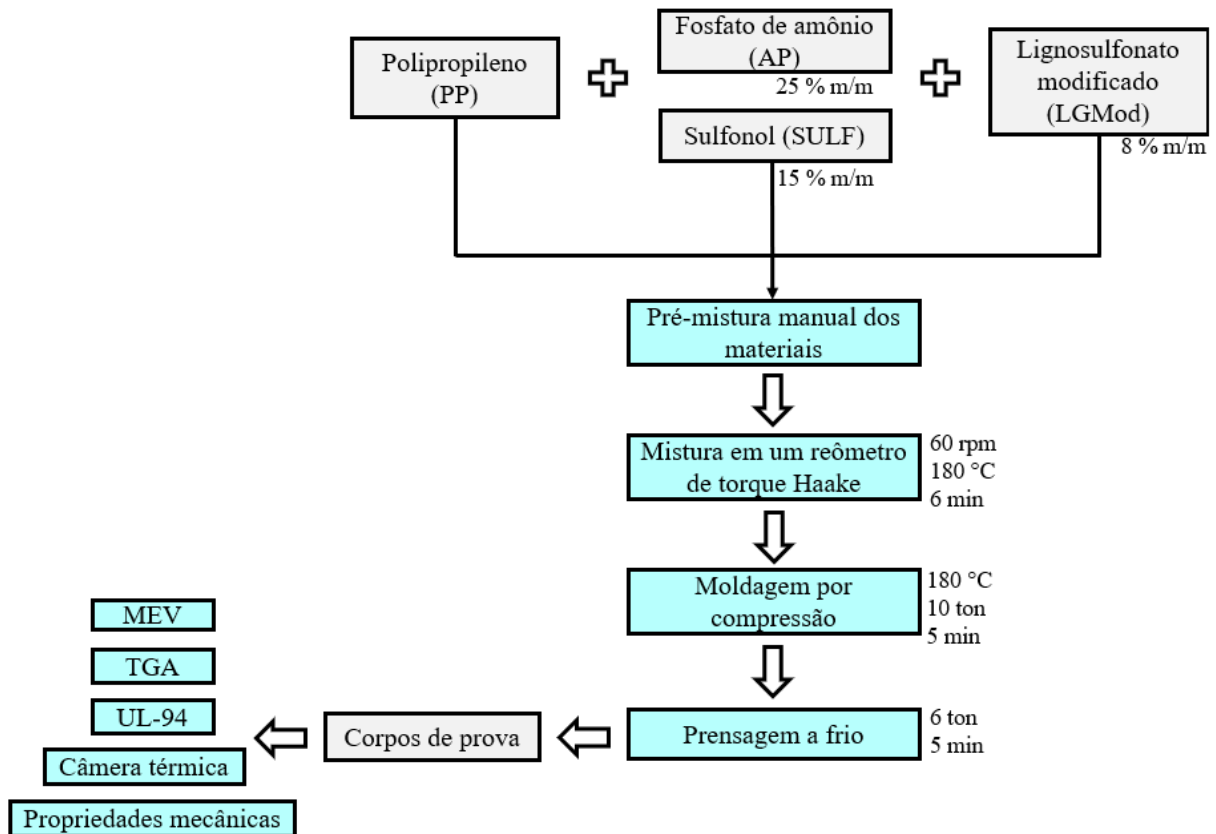


Figura 11. Fluxograma da terceira etapa para a obtenção dos compósitos. Fonte: O autor (2024).

4.2.2 Modificação do lignosulfonato

A deposição das nanopartículas de zircônio foi realizada pelo método de pulverização catódica (ou *sputtering*) utilizando o equipamento de *magnetron sputtering*, localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LES II), da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Os parâmetros de deposição foram ajustados para 120 W de potência no alvo, 30 minutos de tempo de deposição e uma pressão de 4×10^{-3} mbar durante a deposição.

Nesse sistema, os íons são produzidos por meio de excitação elétrica de um gás com a introdução de eletrodos, gerando um plasma composto por elétrons, íons e espécies neutras. O alvo de zircônio e o substrato de lignosulfonato serão colocados na câmara de vácuo, respectivamente sobre o cátodo e o ânodo, e o bombardeamento de íons será realizado com argônio (Ar) para minimizar reações com outros íons presentes no plasma. Conforme os íons são acelerados e colidem com o alvo, os átomos de zircônio são ejetados e depositados no substrato.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)

Foram realizadas análises qualitativas de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV - FEG) para a segunda e terceira etapas, utilizando um microscópio da marca Tescan - modelo FEG Mira 3 (República Tcheca), juntamente com espectroscopia de dispersão de energia (EDS), para verificar a dispersão dos aditivos na matriz polimérica. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

4.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em todas as etapas para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos desenvolvidos. Foi utilizada uma atmosfera de ar sintético, com um fluxo de gás de 63 mL / min, na faixa de temperatura de 23 °C a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C / min. Essa análise foi efetuada em um equipamento Shimadzu (Japão), modelo TGA - 50 que se encontra no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul.

Os resultados obtidos por meio da termogravimetria foram empregados na determinação da taxa de perda de massa e nas diferentes fases de degradação, de modo a analisar os parâmetros de combustão das amostras. Foram considerados parâmetros como a temperatura de ignição (T_i), a temperatura de queima completa (T_B), o índice de combustão (S), o índice de ignição (D_i), o tempo correspondente à taxa máxima de degradação (t_m), o tempo de ignição (t_{ig}), a taxa máxima de degradação e a taxa média de degradação. Segundo Protásio et al. (2019), a temperatura de ignição é aquela na qual a taxa de degradação térmica aumenta em 1% por minuto, marcando o início do processo de degradação térmica primária. Já a temperatura de queima completa é a temperatura na qual a taxa de degradação térmica diminui em 1% por minuto, indicando o término do processo de degradação térmica. Ademais, o tempo correspondente à taxa máxima de degradação e o tempo de ignição são obtidos das respectivas temperaturas de máxima degradação e de ignição.

O índice de combustão (S) foi calculado utilizando a Equação 1, conforme citado por Moon et al. (2013) e Protásio et al. (2019). O índice de ignição (D_i) foi determinado seguindo a Equação 2, como proposto por Xiang-Guo et al. (2006). Os parâmetros ($\frac{dm}{dt}$) correspondem

à variação de massa com o tempo no ponto máximo de degradação (max) e a média da variação da massa com o tempo (médio) durante todo processo de degradação térmica.

$$S = \frac{(\frac{dm}{dt})_{max}(\frac{dm}{dt})_{médio}}{T_i^2 \times T_B} \quad (1)$$

$$D_i = \frac{(\frac{dm}{dt})_{max}}{t_m \times t_{ig}} \quad (2)$$

4.3.3 Teste de queima vertical (UL-94)

Foi realizado o teste de queima vertical de todas as amostras no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul, seguindo a norma UL-94. O ensaio foi realizado em quintuplicata com o intuito de avaliar a inflamabilidade e a propagação de chama dos compósitos.

4.3.4 Câmera térmica

Foi utilizada uma câmera termográfica marca Teledyne FLIR LLC - série T300 durante o teste da UL-94 com o intuito de analisar o comportamento de queima dos materiais que obtiveram uma melhor classificação no teste de queima vertical. As imagens foram realizadas após a primeira e a segunda queima das amostras. Foram selecionados três pontos de foco e ajustados pela extensão dos corpos de prova. A análise foi realizada em triplicata.

4.3.4 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

A quantidade de zircônio depositada no lignosulfonato foi avaliada por espectrometria de dispersão de energia (EDS), realizada no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM), localizado na Universidade de Caxias do Sul. Esta técnica envolve o uso de um detector de raios X para identificar a composição elementar de um material. Neste caso, foi utilizado um detector de silício (SDD) da Oxford Instruments, especificamente o modelo X-act.

4.3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foi realizado o FTIR do PP e do SULF utilizando um espectrofotômetro Nicolet IS10 Thermo Scientific (EUA), a fim de verificar as composições dos materiais utilizados. A análise foi realizada no modo de reflexão total atenuada (ATR) por meio da média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.6 Ensaios mecânicos

Foram conduzidos ensaios mecânicos para as amostras que atingiram a classificação V2 conforme a UL-94, para avaliar a resistência dos materiais e os efeitos da incorporação do lignosulfonato modificado no polipropileno. Os ensaios de resistência à flexão foram realizados de acordo com a ASTM D790-03 em uma máquina universal de ensaios EMIC DL3000 com cinco corpos de prova. A velocidade de ensaio foi de 1,5 mm / min. Além disso, foram realizados ensaios de resistência ao impacto com o método Izod sem entalhe com 10 corpos de prova em um equipamento de impacto modelo CEAST, de acordo com a norma ASTM D256-04. Já os ensaios de tração foram realizados em quintuplicata conforme a ASTM D638-03 em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 300 com uma velocidade de 5 mm/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)

A morfologia do PP, a fim de comparação com os compósitos desenvolvidos na primeira e segunda etapas, está representada na Figura 12. Quando analisada a estrutura morfológica desse material, é possível observar que sua superfície apresenta pontos com rugosidade e irregularidade características do material. É importante salientar que, dependendo de como o polímero for processado e os parâmetros utilizados, suas características morfológicas podem ser alteradas (ROSA; SANTOS, 2016).

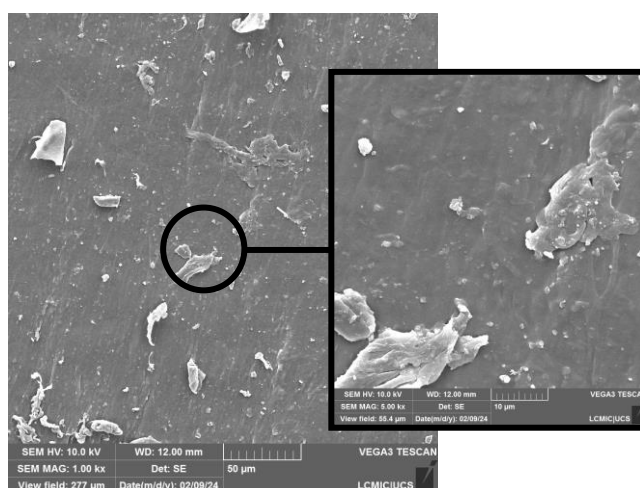


Figura 12. Micrografia (1000x) para o PP com detalhe (5000x). Fonte: O autor (2024).

A Figura 13 apresenta a micrografia do compósito PP/18AP, realizado nas etapas preliminares, e a Figura 14 consta o EDS desse mesmo material. Nessa etapa, foi avaliado a morfologia apenas da amostra que atingiu uma classificação de retardante de chama no teste de queima vertical. É possível perceber a incorporação do fosfato de amônio (AP) na matriz polimérica, embora essa incorporação não ocorra de maneira homogênea. Dessa forma, observam-se pontos de aglomeração maiores desse composto ao longo da extensão do compósito, indicando que o fosfato de amônio não se dispersou de forma uniforme nem interagiu completamente com o polipropileno. Isso pode sugerir limitações na compatibilidade entre os materiais ou na técnica de mistura utilizada (FISCHER et al., 2022).

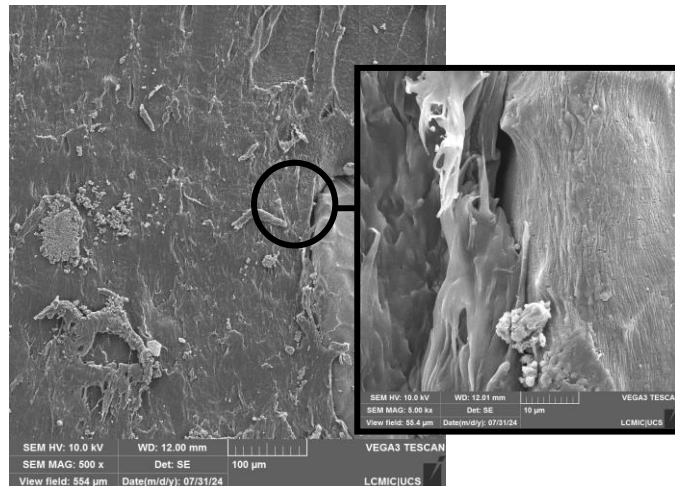


Figura 13. Micrografia (500x) para o compósito PP/18AP com detalhe (5000x). Fonte: O autor (2024).

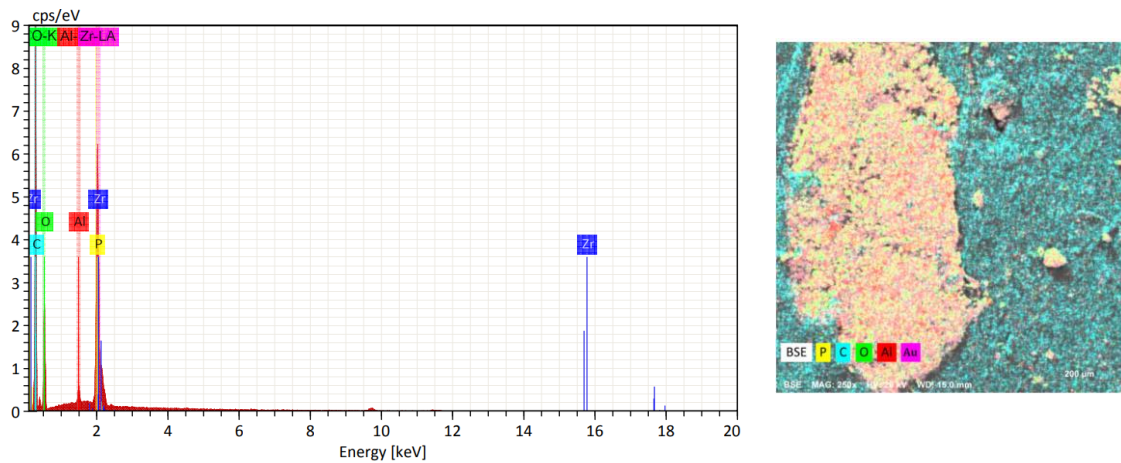


Figura 14. EDS do compósito PP/18AP. Fonte: O autor (2024).

As amostras propostas na primeira etapa constam na Figura 15, pela adição dos compostos fosfato de amônio (AP), Polifosfato de amônio (APP) e sulfonol (SULF), juntamente com lignosulfonato (LG) e zircônio (ZrO_2 , ZrP). Dessa forma, estão apresentadas as morfologias dos compósitos PP/18AP/8LG/5ZrO₂, PP/18AP/8LG/5ZrP, PP/18APP/8LG/5ZrO₂, PP/18APP/8LG/5ZrP, PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ e PP/15SULF/8LG/5ZrP, respectivamente, em uma resolução de 500x. Observa-se que o processo de mistura conduzido pelo misturador termocinético demonstrou eficácia na dispersão das cargas dentro da matriz polimérica. Embora alguns compostos tenham exibido menor afinidade com o polímero devido a divergências de polaridades, foi constatada a efetiva incorporação dos aditivos. Além disso, a adição das cargas no PP afetará suas características mecânicas e térmicas que posteriormente serão avaliadas.

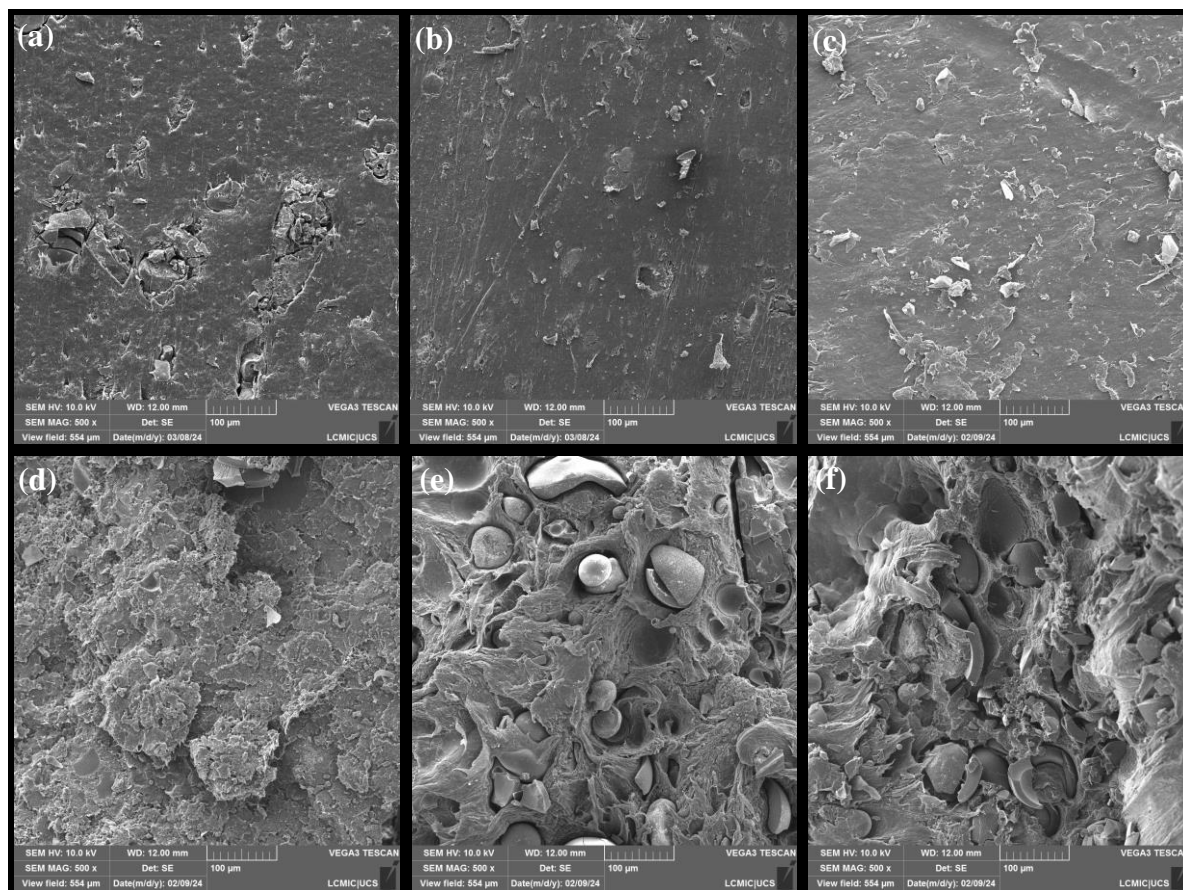


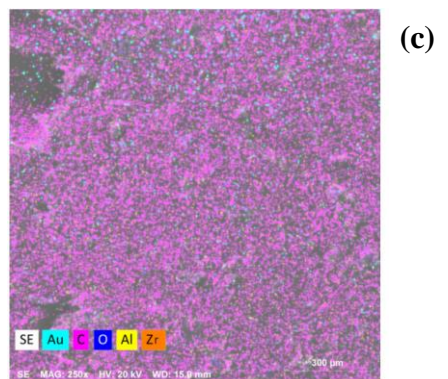
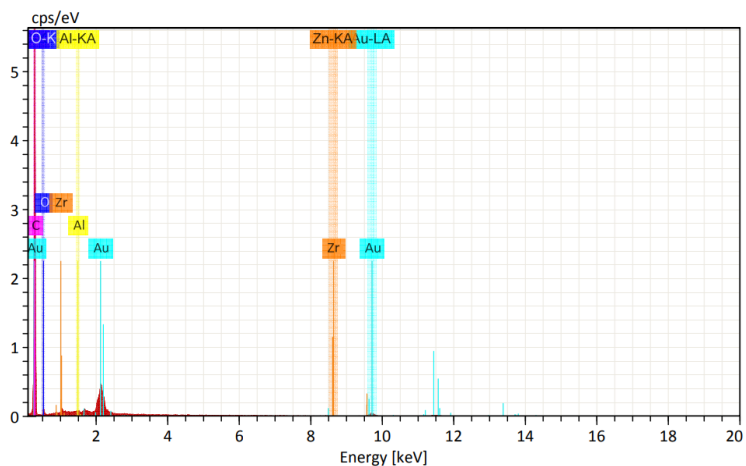
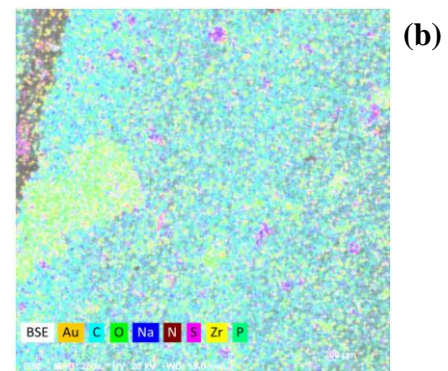
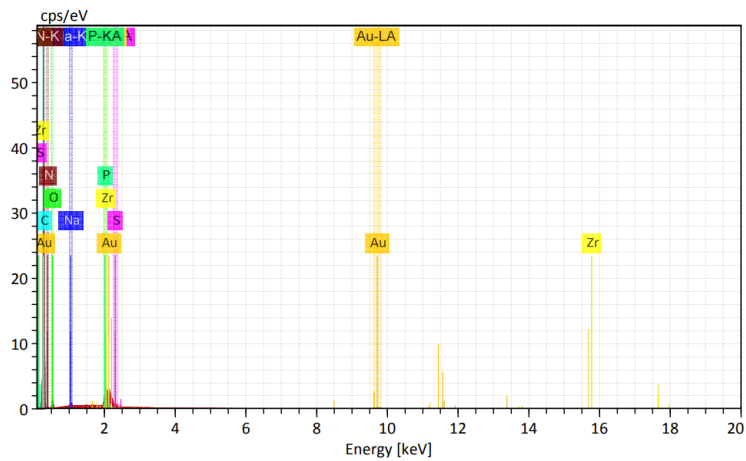
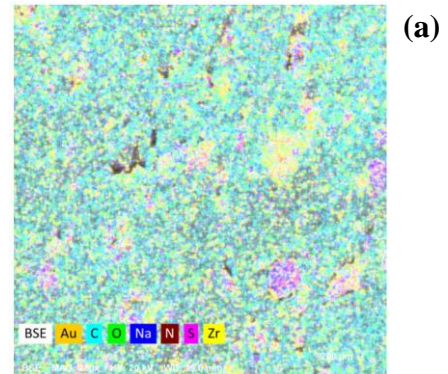
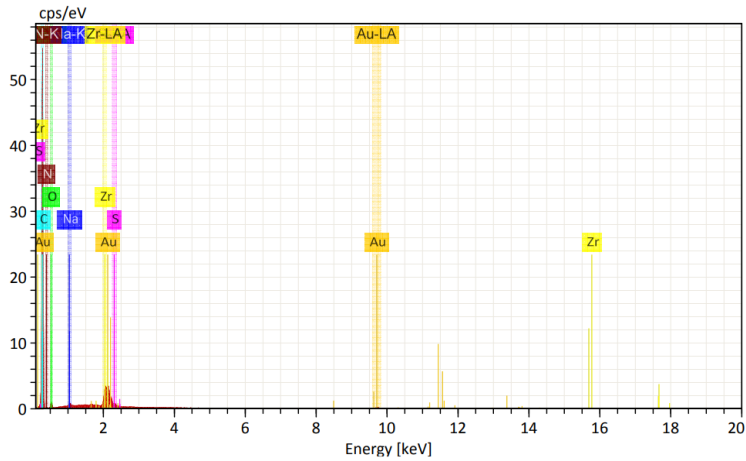
Figura 15. Primeira etapa - micrografias (500x) para (a) PP/18AP/8LG/5ZrO₂, (b) PP/18AP/8LG/5ZrP, (c) PP/18APP/8LG/5ZrO₂, (d) PP/18APP/8LG/5ZrP, (e) PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ e (f) PP/15SULF/8LG/5ZrP.

Fonte: O autor (2024).

Os materiais com AP (a) e (b) demonstraram uma boa dispersão e adesão na matriz polimérica tanto para a amostra com ZrO₂ quanto para o ZrP. Isso ocorre, pois a presença de grupos fosfato podem acabar melhorando a adesão de outros materiais, uma vez que favorece a formação de uma interface compatível entre o material de reforço e a matriz polimérica, o que é crucial para a resistência mecânica e a durabilidade dos compósitos. Segundo Dadsetan et al. (2012), revestimentos contendo hidroxiapatita e fosfato têm sido estudados para melhor integrar implantes de biomateriais.

Os compósitos com APP demonstraram divergência na morfologia em relação ao zircônio. Apesar da superfície irregular da Figura 15 (d), o ZrP aparentemente foi melhor incorporado pela matriz polimérica em comparação ao ZrO₂ (c). Conforme Liu et al. (2013), o ZrP pode ser visualizado como sendo uma estrutura lamelar. Já o ZrO₂ pode apresentar uma característica mais esférica com certa tendência de aglomeração ao ser associado com determinados compostos (ARVAND, 2019). Quando analisada a atuação do SULF na matriz de PP, percebe-se uma boa dispersão e fraca adesão do composto de maneira similar para o ZrO₂ e ZrP (e), (f). Como o PP é um polímero predominantemente apolar devido à natureza

das ligações carbono-carbono, a adesão de substâncias polares como a melamina sulfonada (SULF) pode acabar sendo limitada. Entretanto, são visualizados os pontos de ancoragem do SULF na matriz polimérica em ambos os compósitos, indicando que o composto foi incorporado. O EDS dos compósitos sintetizados na primeira etapa consta na Figura 16.



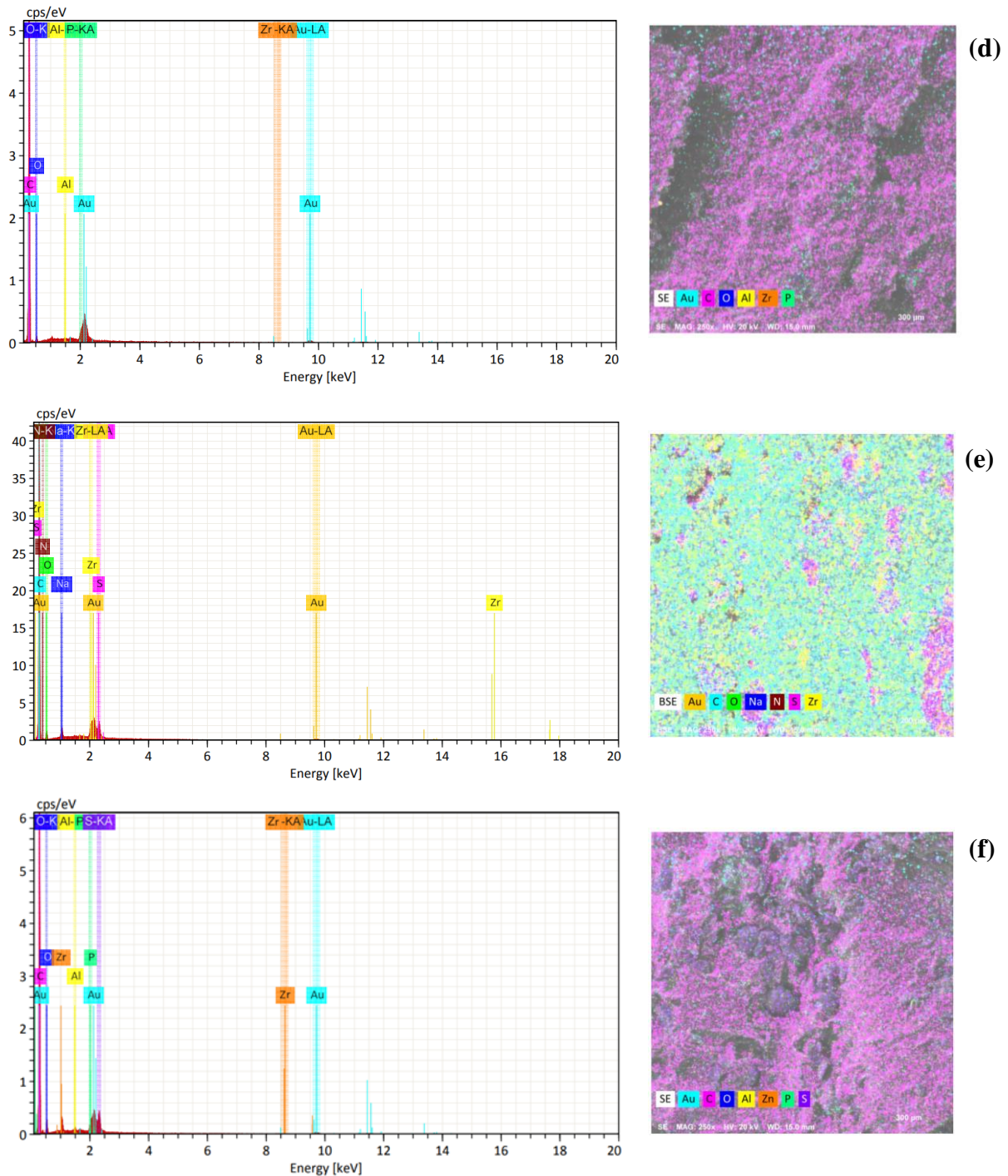


Figura 16. EDS dos compósitos (a) PP/18AP/8LG/5ZrO₂, (b) PP/18AP/8LG/5ZrP, (c) PP/18APP/8LG/5ZrO₂, (d) PP/18APP/8LG/5ZrP, (e) PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ e (f) PP/15SULF/8LG/5ZrP. Fonte: O autor (2024).

É visto que todos os compostos foram incorporados no PP. Em (a) é possível visualizar homogeneidade na mistura, diferente de (b), onde houve uma maior tendência à aglomeração por parte do AP. Quando analisado os compósitos com APP, é visto que em (d) a amostra com ZrP não apresentou tanta homogeneidade quando comparado com (c), onde os compostos foram dispersos durante toda a extensão da matriz polimérica. Já para os materiais

com SULF, é visto que o ZrO_2 colaborou para melhor integrar os compostos, uma vez que não apresentou tantas regiões de aglomeração dos grupos sulfato, como em (e).

As morfologias referentes à segunda etapa estão apresentadas na Figura 17. Nessa etapa, foram modificados os teores do AP e SULF, de modo a encontrar uma melhor formulação para os compósitos. Dessa forma, estão apresentadas as micrografias com aumento de 500x para os compósitos PP/10AP/8LG/5ZrP, PP/18AP/8LG/5ZrP, PP/25AP/8LG/5ZrP, PP/10SULF/8LG/5ZrO₂, e PP/18SULF/8LG/5ZrO₂ PP/10SULF/8LG/5ZrO₂.

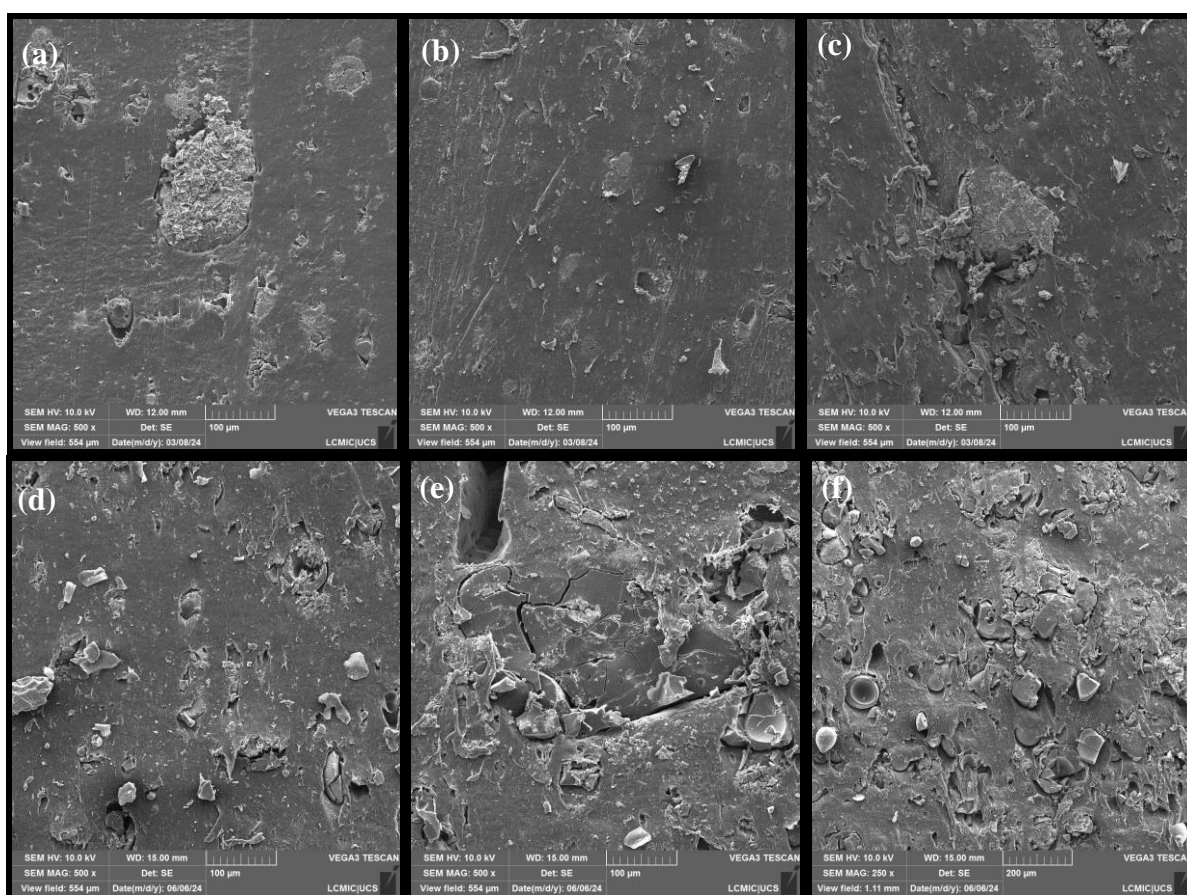


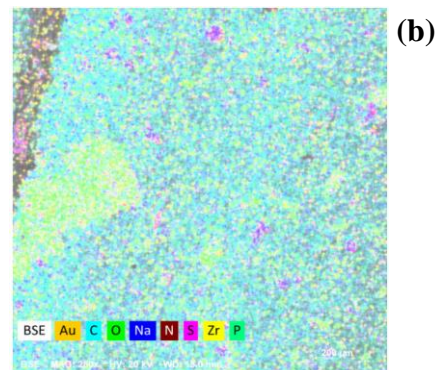
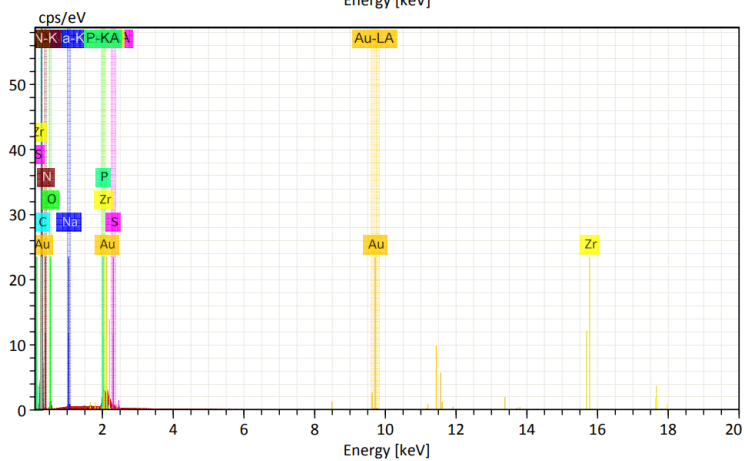
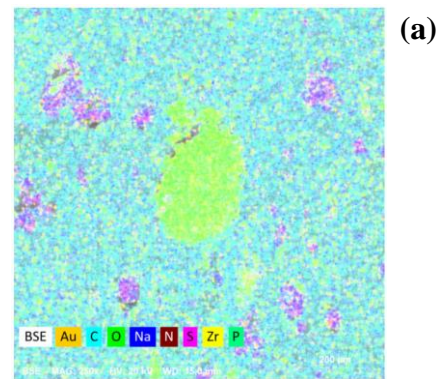
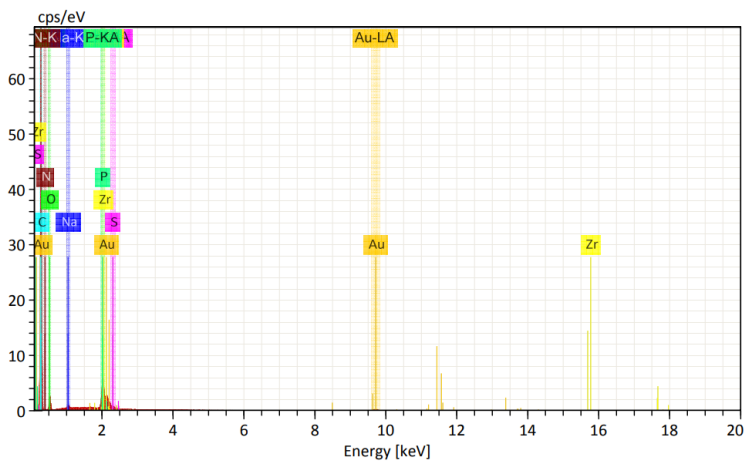
Figura 17. Segunda etapa - micrografias (500x) para (a) PP/10AP/8LG/5ZrP, (b) PP/18AP/8LG/5ZrP, (c) PP/25AP/8LG/5ZrP, (d) PP/10SULF/8LG/5ZrO₂, (e) PP/18SULF/8LG/5ZrO₂ e (f) PP/25SULF/8LG/5ZrO₂.

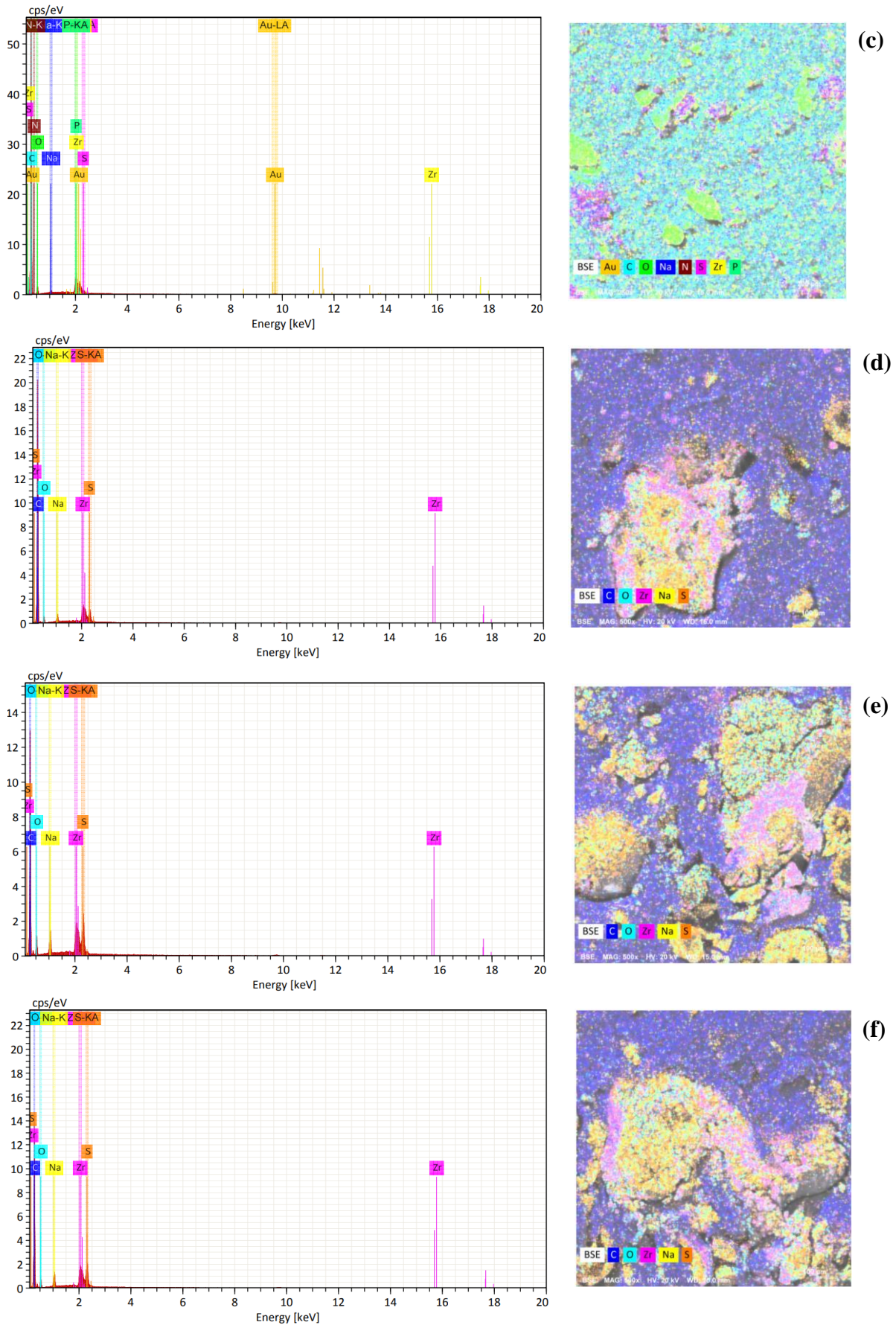
Fonte: O autor (2024).

Analisando as micrografias de MEV obtidas, é possível perceber que quando se adicionou um teor de 10 % em massa de AP, não foi obtido tanta homogeneidade com a matriz polimérica quando comparado aos demais resultados. Isso sugere que a interação entre os aditivos e o polipropileno pode não ter sido suficientemente eficaz nessa concentração. Quando os aditivos não interagem adequadamente com a matriz polimérica, podem ocorrer problemas de dispersão e distribuição desigual dos aditivos dentro da matriz. Isso pode

resultar em regiões com concentrações muito altas ou muito baixas de aditivos, levando a inconsistências nas propriedades mecânicas, térmicas e químicas do material (FISCHER et al., 2022). Já para as morfologias contendo SULF, foi vista uma boa dispersão com pontos de ancoragem do composto, apesar da falta de compatibilidade entre os materiais.

A Figura 18 apresenta o EDS dos materiais sintetizados na segunda etapa. Assim como visto na micrografia da amostra PP/10AP/8LG/5ZrP apresentada na Figura 15 (a) houve certa tendência à aglomeração. Essa situação é evidenciada no EDS do mesmo material, onde uma quantidade maior de fosforo é destacada de forma não homogênea. Em contrapartida, quando se aumenta o teor do composto AP essa tendência vai diminuindo. Para os compósitos com SULF, é visto que o óxido de zircônio apresentou pontos de aglomeração em todos os diferentes teores, apesar de estar disperso em toda extensão da amostra. De maneira geral, pode-se concluir que as cargas foram incorporadas na matriz de polipropileno.





A Figura 19 apresenta as morfologias dos compósitos sintetizados na terceira etapa com 250x de resolução. Nessa etapa, foi analisado o material PP/25AP, além de ser adicionado o LGMod aos melhores materiais da etapa anterior. Dessa forma, também foi verificada a estrutura dos compósitos PP/8LGMod, PP/25AP/8LGMod e PP/15SULF/8LGMod. As imagens obtidas mostraram uma distribuição homogênea das partículas no interior da matriz polimérica, indicando que os componentes foram incorporados na matriz. Além disso, observou-se que os compósitos mantiveram sua integridade estrutural, sem sinais de aglomeração ou separação de fases.

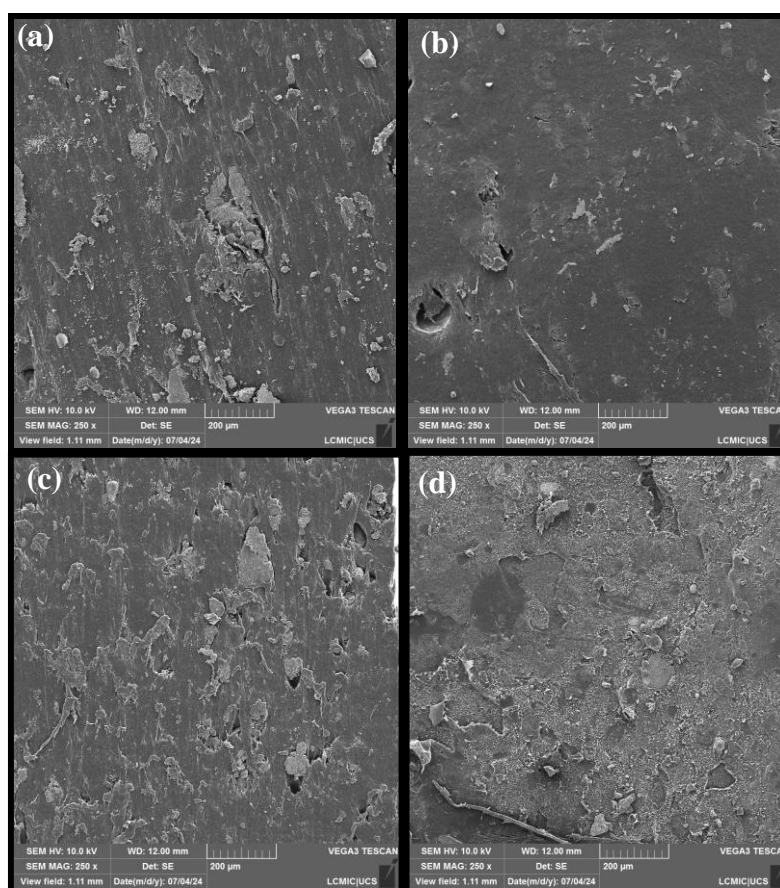
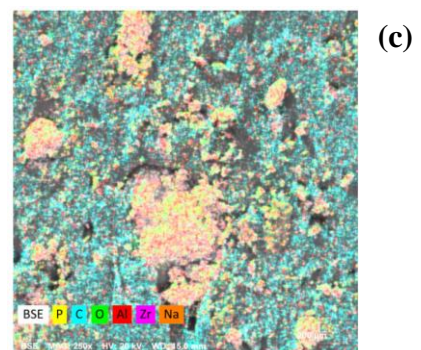
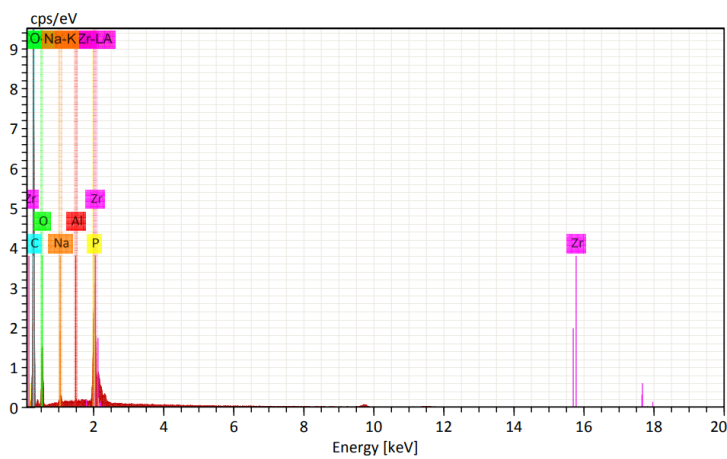
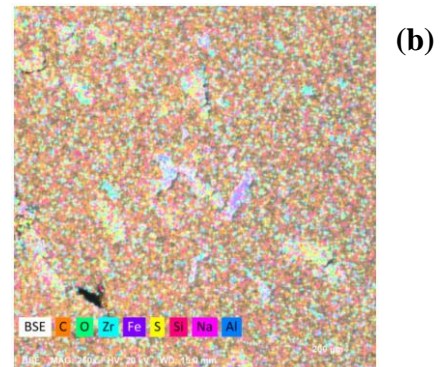
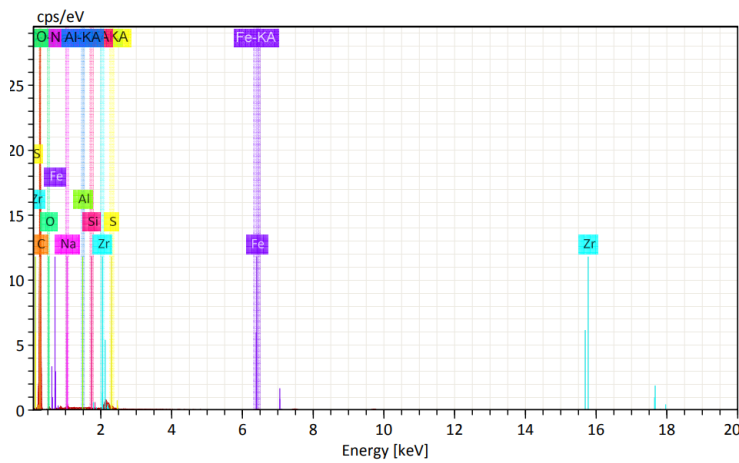
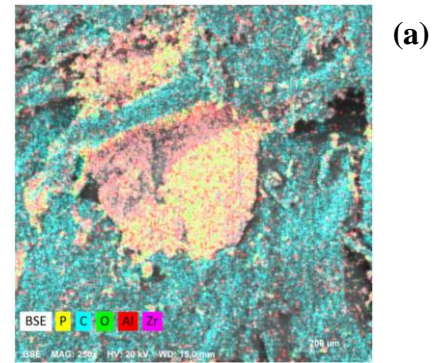
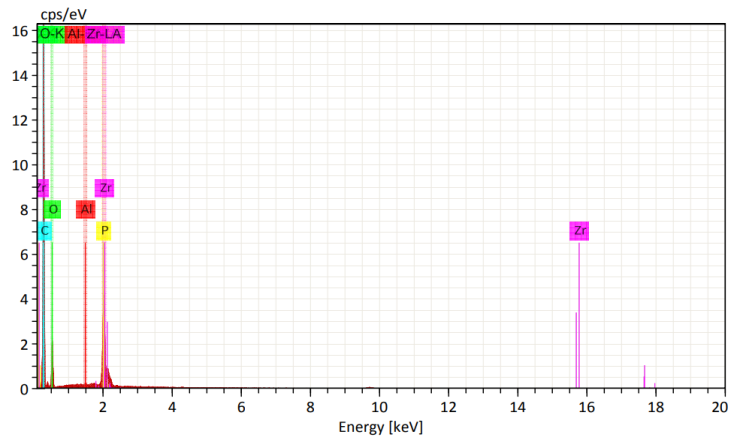


Figura 19. Terceira etapa - micrografias (250x) para (a) PP/25AP, (b) PP/8LGMod, (c) PP/25AP/8LGMod, (d) PP/15SULF/8LGMod. Fonte: O autor (2024).

O EDS dos compósitos sintetizados na terceira etapa está apresentado na Figura 20. A Figura 20 (b) comprovou a incorporação do zircônio no lignosulfonato (LGMod). Além disso, o composto foi homogeneamente disperso na matriz de polipropileno. Já em (c) e (d) é possível perceber que, ao utilizar o LGMod ao invés de LG e ZrP ou ZrO_2 , é observada uma melhor distribuição do zircônio. Esse fato pode ser comparado com os EDS apresentados na Figura 18 (c) e (e) onde se nota que, apesar de possuir os mesmos compostos nos materiais, sem a modificação do lignosulfonato a distribuição do zircônio é menos uniforme. Isso

evidencia a eficácia do LGMod em promover uma dispersão mais homogênea dos elementos na matriz de polipropileno, resultando em um melhor aproveitamento das propriedades do material.



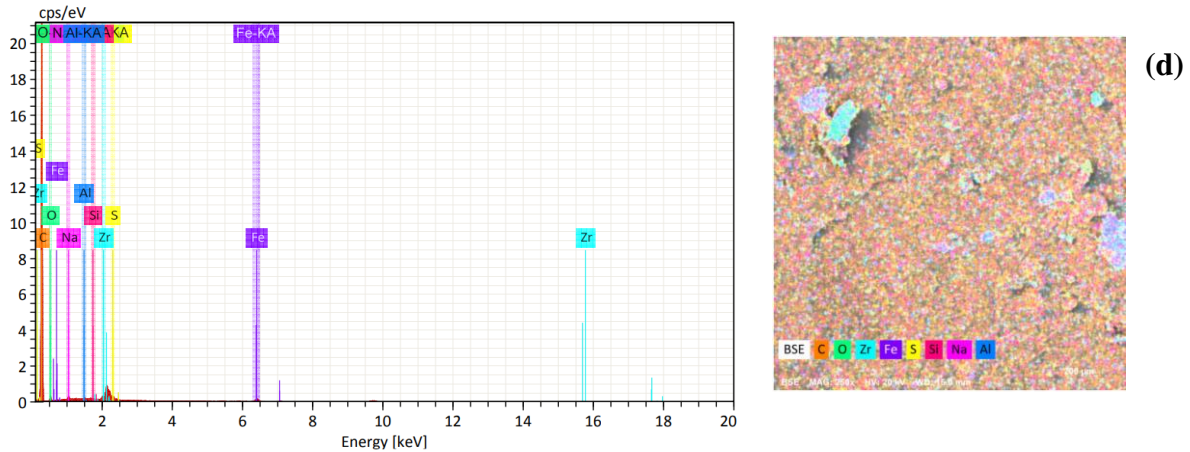


Figura 20. EDS dos compósitos (a) PP/25AP, (b) PP/8LGMod, (c) PP/25AP/8LGMod, (d) PP/15SULF/8LGMod. Fonte: O autor (2024).

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As curvas termogravimétricas e as curvas derivadas dos compósitos da primeira etapa estão apresentadas na Figura 21. A redução de massa corresponde à decomposição de compostos voláteis provenientes da degradação térmica. O PP possui apenas um evento de perda de massa, relacionado a cisão das cadeias carbono-carbono (VERHEYEN et al., 2004). Pode-se observar que o perfil de degradação foi alterado em temperaturas mais elevadas com o aumento da taxa de aquecimento, o que coincide com resultados encontrados por outros pesquisadores. Essa mudança pode ser atribuída à baixa condutividade térmica do PP, que resulta em um gradiente térmico (SANTOS et al., 2021).

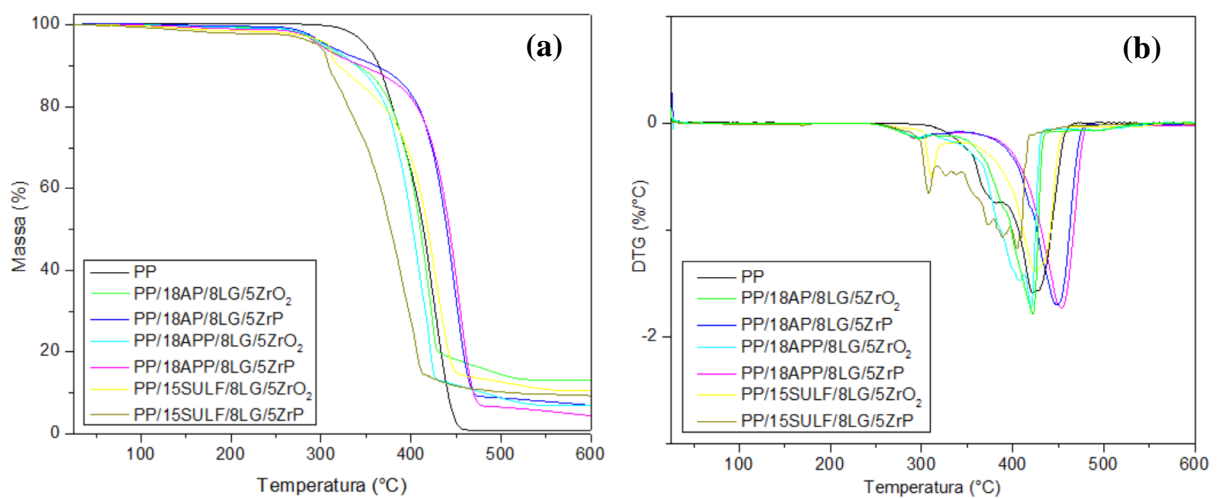


Figura 21. Primeira etapa - (a) TG e (b) DTG dos compósitos sintetizados e do PP. Fonte: O autor (2024).

É importante salientar que os aditivos e contaminantes das amostras de polímero podem influenciar a degradação do polímero. Entretanto, a curva da perda de massa formada

na decomposição térmica do PP pós-consumo é consistente com as curvas encontradas na literatura para o PP puro. A temperatura em que o PP apresentou a maior taxa de perda de massa (430 °C) se assemelha com as temperaturas reportadas por Ciliz et al. (2004) de 458 °C, para o polipropileno virgem, e por Valle et al. (2004) de 457 °C.

Para os compósitos em que foram inseridos o AP (fosfato de amônio), APP (polifosfato de amônio) e o SULF (sulfonol) foi possível observar uma variação no comportamento de perda de massa conforme o tipo de aditivo utilizado. Algumas amostras apresentaram dois estágios de combustão, sendo o primeiro caracterizado por um pico menos expressivo e o segundo pelo início da degradação do polímero e dos compostos carbonados. As amostras com AP e APP em que foram incorporadas o ZrP apresentaram maior estabilidade térmica do que as demais, com basicamente 1 evento de perda de massa. Já as amostras em que foram inseridas o ZrO₂ tenderam a apresentar 2 eventos de perda de massa, com exceção do compósito PP/18APP/8LG/5ZrO₂. Nesse caso, o primeiro evento de perda de massa pode corresponder à perda de água fisicamente adsorvida e o segundo evento pode estar relacionado à oxidação e decomposição de resíduos orgânicos (SILVA et al., 2017).

Os resultados obtidos a partir da análise das curvas termogravimétricas foram registrados na Tabela 9. Esta tabela contém dados como a temperatura em que ocorre uma perda de massa de 3%, as temperaturas de degradação máxima (T_{pico 1} e T_{pico 2}) e o teor de cinzas a 600°C.

Tabela 9. Primeira etapa - dados obtidos a partir das análises térmicas para os diferentes compósitos e o PP.
Fonte: O autor (2024).

| Amostras | T _{3% PD} (°C) | T _{pico 1} (°C) | T _{pico 2} (°C) | Teor de cinzas (600 °C) (%) |
|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| PP | 341 | - | 430 | 0,8 |
| PP/18AP/8LG/5ZrO ₂ | 287 | 330 | 423 | 13,0 |
| PP/18AP/8LG/5ZrP | 292 | 311 | 450 | 6,9 |
| PP/18APP/8LG/5ZrO ₂ | 289 | - | 421 | 6,9 |
| PP/18APP/8LG/5ZrP | 286 | 296 | 453 | 4,4 |
| PP/15SULF/8LG/5ZrO ₂ | 285 | 310 | 398 | 10,5 |
| PP/15SULF/8LG/5ZrP | 274 | - | 410 | 9,2 |

AP= fosfato de amônio, APP= Polifosfato de amônio; SULF= sulfonol; LG= lignosulfonato; ZrO₂ = óxido de zircônio; ZrP= fosfato de zircônio.

É possível observar que os compósitos PP/18AP/8LG/5ZrO₂ e PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ foram os que obtiveram um maior teor de cinzas remanescentes em uma temperatura de 600°C, apesar da degradação do material em 3% de perda de massa iniciar antes em comparação com o PP. Segundo Dong et al. (2014), geralmente a temperatura

de decomposição dos retardantes de chama sem halogênio é próxima ou inferior à dos polímeros puros.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros de combustão calculados com base na análise TGA para a primeira etapa. Dessa forma, estão apresentados os dados de temperatura de ignição (T_i), temperatura de queima completa (T_B), índice de combustão (S), índice de ignição (D_i), tempo correspondente à taxa máxima de degradação (t_m), tempo de ignição (t_{ig}), taxa máxima de degradação e a taxa média de degradação. Para uma melhor avaliação do índice de combustão (S) foi considerado apenas o maior pico de degradação. Segundo Protassio et al. (2019), a lignina, de onde o lignosulfonato é derivado, tem um impacto significativo no processo de combustão. Embora proporções elevadas de matéria volátil possam levar a uma perda de massa durante a primeira fase de combustão, na segunda fase ocorre predominantemente a queima do carbono sólido, onde proporções mais baixas desse parâmetro resultaram em maior perda de massa.

Tabela 10. Primeira etapa – parâmetros de combustão. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | T_i (°C) | T_B (°C) | t_{ig} (min) | t_m (min) | $\left(\frac{dm}{dt}\right)_{max}$ (%/min) | $\left(\frac{dm}{dt}\right)_{médio}$ (%/min) | $S \times 10^{-7}$ (% ² min ⁻² °C ⁻³) | $D_i \times 10^{-2}$ (%min ⁻³) |
|---------------------------------|----------------|---------------|-------------------|----------------|---|---|--|---|
| PP | 329,4 | 457,0 | 31,5 | 41,2 | 15,4 | 1,7 | 5,28 | 1,19 |
| PP/18AP/8LG/5ZrO ₂ | 288,8 342,5 | 434,4 | 26,5 32,6 | 40,7 | 19,2 | 1,5 | 5,65 | 1,45 |
| PP/18AP/8LG/5ZrP | 290,3 | 418,8 | 27,8 | 37,5 | 12,5 | 1,5 | 5,31 | 1,19 |
| PP/18APP/8LG/5ZrO ₂ | 283,5 331,3 | 430,1 | 26,4 31,2 | 40,3 | 17,8 | 1,6 | 6,03 | 1,41 |
| PP/18APP/8LG/5ZrP | 277,6 346,8 | 477,6 | 25,1 29,8 | 42,2 | 17,3 | 1,7 | 5,12 | 1,37 |
| PP/15SULF/8LG/5ZrO ₂ | 304,1 340,0 | 452,6 | 28,6 32,5 | 40,9 | 13,9 | 1,5 | 3,98 | 1,0 |
| PP/15SULF/8LG/5ZrP | 289,7 | 422,6 | 27,5 | 39,2 | 12,8 | 1,5 | 5,41 | 1,19 |

AP= fosfato de amônio, APP= Polifosfato de amônio; SULF= sulfonol; LG= lignosulfonato; ZrO₂ = óxido de zircônio; ZrP= fosfato de zircônio.

O índice de combustão (S) e de ignição (D_i) são parâmetros fundamentais para avaliar a capacidade de um material de resistir à combustão, bem como a sua propensão à inflamação. Uma diminuição desses índices indica uma maior eficácia do material como retardante de chama, reduzindo o risco de ignição e a propagação do fogo. Os resultados obtidos revelam que o compósito PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ apresentou uma diminuição nos índices de combustão (S) e de ignição (D_i) em relação ao PP puro de 25% e de 16%, respectivamente. Isso indica que esse material é mais resistente à propagação do fogo e menos propenso a

inflamar-se quando exposto a fontes de calor. Os grupos sulfonato ($-\text{SO}_3\text{H}$) da melamina pode ter favorecido interações com o óxido de zircônio. Em contrapartida, a presença de ZrP no compósito PP/15SULF/8LG/5ZrP pode ter interferido nas propriedades de decomposição da melamina durante a exposição ao calor, formando produtos de decomposição indesejados que contribuiriam para a combustão. Dessa forma, esse outro compósito apresentou índices de combustão (S) e de ignição (D_i) similar ao do PP.

Já o compósito PP/18APP/8LG/5ZrO₂ apresentou um índice de combustão maior do que para o PP, indicando uma degradação mais rápida do material. Esse resultado demonstra que a utilização do PP em combinação com o APP não é o ideal, visto que geralmente são utilizados polímeros de engenharia com uma maior quantidade de carbono e grupos amida para promover uma maior taxa de formação de camada carbonizada em materiais retardadores de chama. Isso se deve à interação em cadeia entre os grupos amida desses polímeros e os grupos fosfato do APP (HUANG et al., 2020). Esse comportamento foi menos significativo quando se utilizou o ZrP nessa mesma formulação justamente devido à uma maior quantidade de grupos fosfato no material. Os compósitos em que foram inseridos AP apresentaram índices de ignição (D_i) e de combustão (S) similares ao PP, possivelmente indicando que os teores do composto selecionados não foram suficientes para retardar a chama. Ademais, pode-se ver uma pequena diminuição dos índices de combustão (S) e de ignição (D_i) do compósito PP/18AP/8LG/5ZrP em relação ao PP/18AP/8LG/5ZrO₂, indicando que os grupos fosfato em maior quantidade foram capazes de se aderir melhor ao material.

Além disso, os compósitos PP/18AP/8LG/5ZrO₂, PP/18APP/8LG/5ZrO₂, PP/18APP/8LG/5ZrP e PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ apresentaram uma temperatura de ignição (T_i) superior à do PP puro. Um valor de T_i baixo sugere que o material pode queimar mais facilmente (PROTASSIO et al., 2019). O tempo de ignição (t_{ig}) também é um parâmetro importante, pois indica o tempo que o material leva para iniciar a combustão após ser exposto a uma fonte de calor. Nesse caso, os compósitos PP/18AP/8LG/5ZrO₂ e PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ tiveram um aumento no tempo de ignição cerca de 1 min em relação ao PP. Já o tempo médio (t_m) dos materiais, que é o tempo correspondente à taxa máxima de combustão, se demonstrou menor do que para o PP, com exceção do compósito PP/18APP/8LG/5ZrP.

Na segunda etapa, foi investigado o teor ideal dos compostos AP e SULF para ser aplicado nos materiais poliméricos. É importante salientar que esses compostos são alternativas de retardantes de chama livres de halogênios. Além disso, o fosfato de amônio não é prejudicial à saúde em comparação com outros aditivos à base de fósforo, é livre de

halogênio e não libera uma quantidade adicional de fumaça em comparação com outros aditivos antichamas halogenados (CAVDAR et al., 2019). Dessa forma, foram sintetizadas amostras com teores de 10, 18 e 25% em massa de cada composto.

Todos os materiais com AP apresentaram apenas um evento de perda de massa, com exceção do PP/18AP/8LG/5ZrP, que demonstrou um pequeno pico de degradação, seguido por outro mais proeminente. Esse material também demonstrou uma melhora na estabilidade térmica em comparação ao polipropileno. Segundo Prieur et al. (2016), a incorporação de fosfato em conjunto com a lignina induz a uma desestabilização térmica abaixo de 400 °C e melhor estabilidade quando essa temperatura é ultrapassada. Além disso, uma menor redução na taxa de perda de massa na presença de oxigênio pode ser atribuída ao fósforo, que é conhecido por prevenir a oxidação do carvão. Já os compósitos com diferentes teores de SULF apresentaram dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro associado à degradação inicial dos componentes mais voláteis do material e o segundo indicando a decomposição térmica da resina SULF. A Figura 22 apresenta as curvas termogravimétricas e as curvas derivadas obtidas dos compósitos da segunda etapa em comparação com o PP.

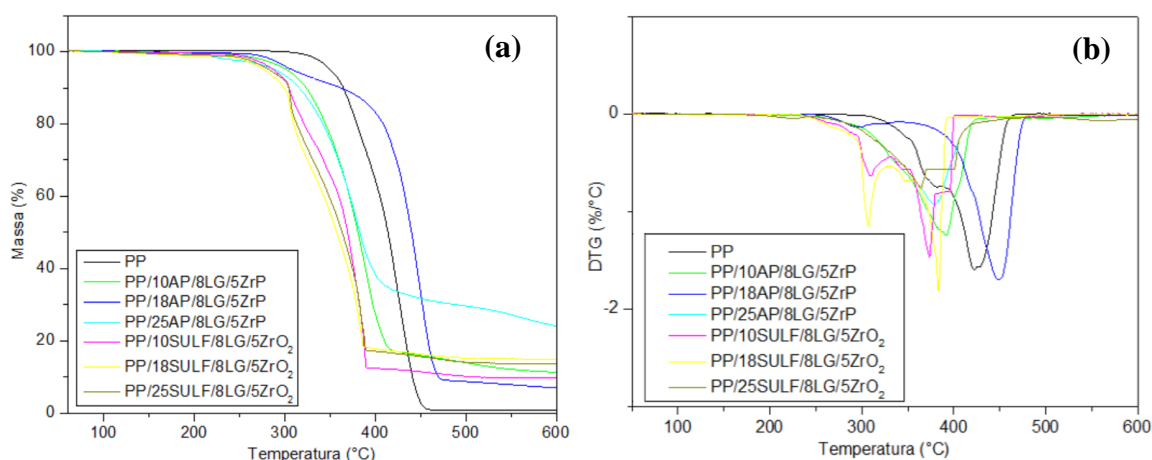


Figura 22. Segunda etapa - (a) TG e (b) DTG do PP e dos compósitos com AP e SULF. Fonte: O autor (2024).

A Tabela 11 apresenta os resultados da temperatura em que ocorre a perda de massa de 3%, as temperaturas de degradação máxima ($T_{\text{pico 1}}$ e $T_{\text{pico 2}}$) e o teor de cinzas a 600°C para o PP e os compósitos com AP e SULF. Segundo Cavdar et al. (2019), a temperatura máxima de perda de massa para os compósitos com AP pode ser atribuída à liberação de água e amônia. Os parâmetros $T_{3\% \text{ PD}}$ e T_{pico} dos materiais com AP e SULF são inferiores ao PP, o que está de acordo com a literatura para retardantes de chama sem halogênios (DONG et al., 2014). Entretanto, o teor de cinzas remanescentes do PP/25AP/8LG/5ZrP foi o mais alto

obtido dentre as amostras. No artigo de Prieur et al. (2016), o material que mais apresentou teor de cinzas remanescentes também foi o que obteve os melhores resultados de retardância a chama no teste de perda de massa calorimétrica (MLC).

Tabela 11. Segunda etapa - dados obtidos a partir das análises térmicas para os compósitos com AP e o PP.
Fonte: O autor (2024).

| Amostras | T _{3% PD} (°C) | T _{pico 1} (°C) | T _{pico 2} (°C) | Teor de cinzas (600 °C) (%) |
|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| PP | 341 | - | 430 | 0,8 |
| PP/10AP/8LG/5ZrP | 284 | - | 394 | 11,3 |
| PP/18AP/8LG/5ZrP | 292 | 311 | 450 | 6,9 |
| PP/25AP/8LG/5ZrP | 263 | - | 380 | 24,0 |
| PP/10SULF/8LG/5ZrO ₂ | 273 | 310 | 374 | 9,8 |
| PP/18SULF/8LG/5ZrO ₂ | 262 | 307 | 382 | 14,3 |
| PP/25SULF/8LG/5ZrO ₂ | 267 | 365 | 400 | 13,3 |

AP= fosfato de amônio, SULF= sulfonol; LG= lignosulfonato; ZrO₂ = óxido de zircônio; ZrP= fosfato de zircônio.

A Tabela 12 apresenta os parâmetros de combustão calculados para o PP e os compósitos com AP e SULF em diferentes teores.

Tabela 12. Segunda etapa – parâmetros de combustão. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | T _i (°C) | T _B (°C) | t _{ig} (min) | t _m (min) | $(\frac{dm}{dt})_{\max}$ (%/min) | $(\frac{dm}{dt})_{\text{médio}}$ (%/min) | Sx10 ⁻⁷ (% ² min ⁻² °C ⁻³) | Dix10 ⁻² (%min ⁻³) |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------------|--|---|---|
| PP | 329,4 | 457,0 | 31,5 | 41,2 | 15,4 | 1,7 | 5,28 | 1,19 |
| PP/10AP/8LG/5ZrP | 290,3 | 418,2 | 27,8 | 37,7 | 12,6 | 1,5 | 5,36 | 1,20 |
| PP/18AP/8LG/5ZrP | 290,3 | 418,8 | 27,8 | 37,5 | 12,5 | 1,5 | 5,31 | 1,19 |
| PP/25AP/8LG/5ZrP | 281,2 | 420,8 | 25,5 | 32,5 | 9,5 | 1,4 | 3,98 | 1,15 |
| PP/10SULF/8LG/5ZrO ₂ | 261,7 | 424,0 | 24,9 | 37,7 | 12,4 | 1,5 | 6,40 | 1,32 |
| PP/18SULF/8LG/5ZrO ₂ | 257,5 355,7 | 479,1 | 33,7 | 43,3 | 17,7 | 1,6 | 4,67 | 1,21 |
| PP/25SULF/8LG/5ZrO ₂ | 214,6 262,1 | 415,7 | 24,2 | 32,7 | 9,4 | 1,4 | 4,60 | 1,18 |

AP= fosfato de amônio, SULF= sulfonol; LG= lignosulfonato; ZrO₂ = óxido de zircônio; ZrP= fosfato de zircônio.

De maneira geral, os compósitos desenvolvidos com AP apresentaram apenas um estágio de perda de massa por volta de 290 °C e temperatura de queima completa por volta de 419 °C. Já os compósitos com SULF tenderam a apresentar dois picos de degradação, com exceção da amostra com 10% de SULF. Dessa forma, esses compósitos apresentaram uma temperatura de ignição em torno de 260 °C e temperatura de queima completa em cerca de 440 °C.

Quando analisada a temperatura de ignição (T_i) é possível perceber que todos os compósitos obtiveram uma temperatura menor do que o polímero puro, indicando que os materiais são mais suscetíveis a pegar fogo em condições normais de uso. Além disso, todos os materiais também apresentaram tempos de ignição (t_{ig}) e médio (t_m) menores quando comparado ao PP, com exceção do compósito PP/18SULF/8LG/5ZrO₂, que apresentou valores próximos ao do polímero virgem. Entretanto, o compósito PP/25AP/8LG/5ZrP foi o que apresentou um menor índice de combustão (S) e de ignição (D_i) dentre as amostras, o que provavelmente está associado ao maior teor de AP utilizado (XIA et al.,2018). Dessa forma, houve uma redução nesses parâmetros em relação ao PP puro de 25 % e 3 %, respectivamente.

Os resultados obtidos correspondem às curvas de TGA representadas na Figura 20, onde o PP/25AP/8LG/5ZrP também apresenta um início de degradação menor, porém com maior estabilidade térmica e maior teor de cinzas remanescentes (Tabela 11) dentre as amostras da segunda etapa. Segundo Dong et al. (2014), além do fosfato de amônio ser aplicado na indústria para dar origem à pigmentos e fertilizantes, também vem sendo promissor na área de retardantes de chama.

A Figura 23 apresenta as curvas termogravimétricas para os compósitos da terceira etapa, além do PP/18AP obtido na etapa preliminar, que obteve classificação V2 conforme a UL-94.

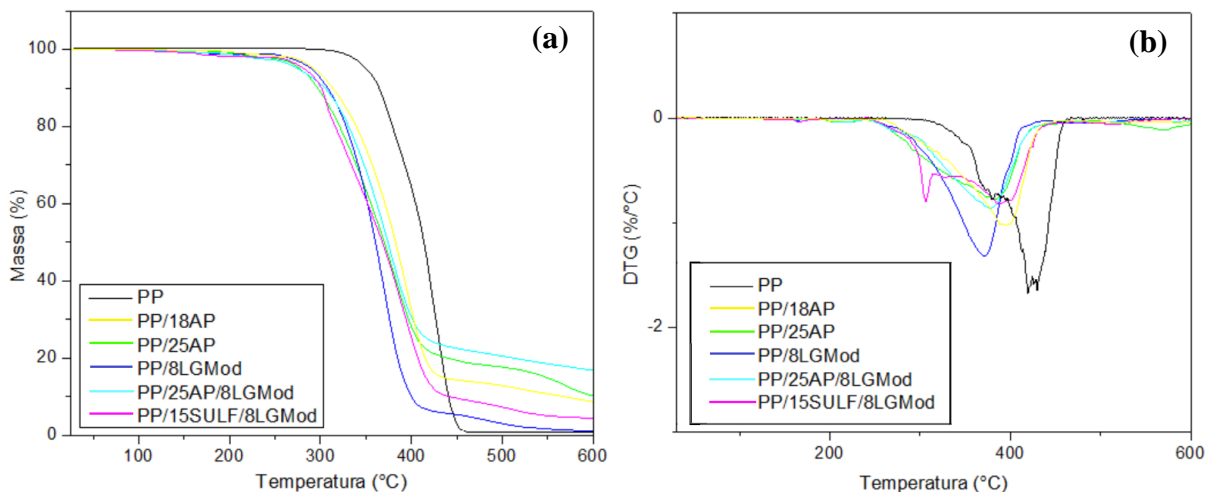


Figura 23. Terceira etapa - (a) TG e (b) DTG do PP e dos compósitos com LGMod. Fonte: O autor (2024).

Embora o PP tenha apresentado uma maior estabilidade térmica em relação aos demais compósitos sintetizados, também foi a amostra que apresentou menos resíduos remanescentes. Todos os materiais apresentaram apenas um pico de perda de massa, com exceção do

compósito PP/15SULF/8LGMod, que teve dois eventos de perda de massa. Nesse caso, o primeiro evento é associado à degradação inicial dos componentes mais voláteis e o segundo se refere a decomposição térmica da resina SULF.

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados da temperatura em que ocorre a perda de massa de 3 %, as temperaturas de degradação máxima ($T_{\text{pico 1}}$ e $T_{\text{pico 2}}$) e o teor de cinzas a 600 °C para o PP, PP/25AP e os compósitos com LGMod. A temperatura em 3 % de perda de massa de todos os compósitos desenvolvidos apresentou valores inferiores ao PP puro, indicando uma queima mais lenta das amostras. O maior teor de cinzas remanescentes dos compósitos foi de 16,7 % para PP/25AP/8LGMod, seguido de 9,8 % para PP/25AP. Essas também foram as amostras que apresentaram melhores resultados no teste de queima vertical.

Tabela 13. Terceira etapa - dados obtidos a partir das análises térmicas para os compósitos com LGMod, PP/18AP, PP/25AP e PP. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | T_{3% PD} (°C) | T_{pico 1} (°C) | T_{pico 2} (°C) | Teor de cinzas (600 °C) (%) |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| PP | 341 | - | 430 | 0,8 |
| PP/18AP | 253 | - | 396 | 8,3 |
| PP/25AP | 261 | - | 377 | 9,8 |
| PP/8LGMod | 274 | - | 370 | 1,4 |
| PP/25AP/8LGMod | 254 | - | 376 | 16,7 |
| PP/15SULF/8LGMod | 264 | 305 | 390 | 4,4 |

AP= fosfato de amônio, SULF= sulfonol; LGMod= lignosulfonato modificado.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros de combustão calculados para o PP, PP/25AP e os compósitos com LGMod. Apesar dos materiais entrarem em ignição antes do PP puro, o processo de combustão se encerra em temperaturas menores, o que contribui para diminuir a degradação térmica desses compósitos. As amostras apenas com fosfato de amônio apresentaram seu início da degradação (T_i) em torno de 250 °C e seu final (T_B) em 437,5 °C, respectivamente. Os compósitos com LGMod demonstraram início de degradação (T_i) por volta de 254,4 °C e temperatura de queima completa (T_B) em torno de 431,3 °C. Em comparação com as outras etapas (Tabelas 10 e 12), é visto que quando se adiciona o LGMod a temperatura de queima inicial é iniciada antes. Porém, o tempo correspondente a taxa máxima de combustão (t_m) é geralmente menor. Isso indica que a taxa máxima de combustão é alcançada mais rapidamente quando se insere o LGMod, podendo resultar em um tempo total de combustão mais curto.

Tabela 14. Terceira etapa – parâmetros de combustão. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | T _i (°C) | T _B (°C) | t _{ig} (min) | t _m (min) | $\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\max}$ (%/min) | $\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{médio}}$ (%/min) | Sx10 ⁻⁷ (% ² min ⁻² °C ⁻³) | D _i x10 ⁻² (%min ⁻³) |
|------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|--|--|--|---|
| PP | 329,4 | 457,0 | 31,5 | 41,2 | 15,4 | 1,7 | 5,28 | 1,19 |
| PP/18AP | 251,2 | 434,2 | 22,8 | 37,3 | 8,8 | 1,4 | 4,49 | 1,03 |
| PP/25AP | 248,6 | 440,8 | 22,5 | 35,5 | 7,5 | 1,5 | 4,13 | 0,94 |
| PP/8LGMod | 251,1 | 423,0 | 22,7 | 34,7 | 12,8 | 1,7 | 8,16 | 1,62 |
| PP/25AP/8LGMod | 261,2 | 438,3 | 23,6 | 35,0 | 8,5 | 1,4 | 3,97 | 1,02 |
| PP/15SULF/8LGMod | 251,1 316,3 | 432,7 | 22,7 | 36,5 | 8,2 | 1,6 | 4,80 | 0,98 |

AP= fosfato de amônio, SULF= sulfonol; LGMod= lignosulfonato modificado.

Todos os compósitos desenvolvidos na terceira etapa, com exceção de PP/8LGMod, apresentaram índices de combustão (S) e de ignição (D_i) inferiores ao PP puro, indicando potencial como retardante de chama. O compósito PP/25AP apresentou uma ligeira melhora nos parâmetros de combustão quando comparado ao PP/18AP. Essa diferença sugere que o aumento na concentração de fosfato de amônio no compósito contribui de forma significativa para a melhoria da retardância à chama. O fosfato de amônio é conhecido por suas propriedades de liberação de ácido fosfórico durante a combustão, o que pode formar uma camada protetora na superfície do material, impedindo a propagação da chama.

O comportamento do lignosulfonato modificado (LGMod) é mais complexo. Embora o LGMod tenha mostrado um índice de combustão relativamente alto quando adicionado isoladamente ao PP, a combinação desse aditivo com outros retardantes, como AP ou sulfato (SULF), inverte essa tendência, resultando em um desempenho de combustão melhorado. Esse efeito sinérgico entre os aditivos sugere que a combinação de diferentes cargas pode otimizar as propriedades de resistência ao fogo dos compósitos. Dessa forma, o compósito PP/25AP/8LGMod apresentou índices de combustão (S) e de ignição (D_i) inferiores ao material PP/25AP/8LG/5ZrP (apresentado na Tabela 12). Isso indica o potencial do LGMod quando comparado à utilização de ZrP.

Por outro lado, apesar de o compósito PP/15SULF/8LGMod ter apresentado um índice de combustão maior em comparação ao material PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ (conforme mostrado na Tabela 10), foi observado um menor índice de ignição (D_i). Esse resultado pode indicar que, embora o LGMod possa aumentar a combustibilidade em certas formulações, ele também pode reduzir a facilidade de ignição do compósito, possivelmente devido à formação de uma camada carbonácea mais estável durante a decomposição térmica.

De maneira geral, os parâmetros de combustão correspondem às curvas de TGA representadas na Figura 21. Além disso, os compósitos que apresentaram os melhores índices de combustão (S) e de ignição (D_i), também foram os que apresentaram um maior teor de cinzas remanescentes à 600 °C, indicado na Tabela 13.

5.3 TESTE DE QUEIMA VERTICAL (UL-94)

Antes da primeira etapa, foram realizados testes preliminares da queima de compósitos com apenas PP e LG, além de PP com diferentes compostos de zircônio e amostras apenas com PP, LG e ZrO_2 e PP, LG e ZrP. Porém, apesar de notar um aumento no tempo de queima, utilizando somente esses materiais não foi possível obter uma classificação como retardante de chama conforme a UL-94. Dessa forma, foi analisada a queima de outros aditivos junto ao PP, que posteriormente foram incorporados nos compósitos, conforme a Tabela 15.

Tabela 15. Etapa preliminar - resultados do teste de chama vertical, conforme a UL-94. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | $t1^a / t2^b$ (s) | Queima total | Gotejamento | Classificação |
|-----------|-------------------|--------------|-------------|---------------|
| PP | 14,2 / 110,6 | Sim | Sim | NC* |
| PP/18AP | 1,0 / 0,8 | Não | Sim | V2 |
| PP/18APP | 69,0 / 85,1 | Sim | Sim | NC* |
| PP/15SULF | 86,3 / 66,6 | Sim | Sim | NC* |

a: tempo máximo de combustão em 5 amostras depois da primeira ignição de 10 s;

b: tempo máximo de combustão em 5 amostras depois da segunda ignição de 10 s;

* NC: não se aplica.

O compósito PP/18AP autoextinguiu as chamas para os 5 corpos de prova testados, sendo classificado como V2. O material apresentou um tempo de queima total de 4,6 s para todos os corpos de prova testados e em torno de 1 s para cada corpo de prova. Já os compósitos PP/18APP e PP/15SULF acabaram sendo queimados por completo, apesar de demonstrarem potencial como retardante de chama, uma vez que a chama foi interrompida em algumas amostras. Dessa forma, foram acrescentados o lignosulfonato e os diferentes tipos de zircônio aos compósitos.

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos para os compósitos da primeira etapa no teste de queima vertical conforme a UL-94. Alguns compósitos apresentaram desempenho superior ao PP, possuindo um menor tempo de queima até ocorrer a interrupção das chamas. Segundo Prieur et al. (2016), a lignina, de onde é derivado o lignosulfonato, possui a capacidade de desenvolver um *char* sob condições de incêndio, devido à sua estrutura aromática. Apesar dessa característica, também foi visto que algumas amostras acabaram

queimando por completo e tendo um tempo de queima inferior ao polímero puro, indicando que as cargas adicionadas não foram eficazes para interromper a combustão ou retardar a queima.

Tabela 16. Primeira etapa - resultados do teste de chama vertical, conforme a UL-94. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | t1^a /t2^b (s) | Queima total | Gotejamento | Classificação |
|---------------------------------|---|---------------------|--------------------|----------------------|
| PP/18AP/8LG/5ZrO ₂ | 145,3 / 45,4 | Sim | Sim | NC* |
| PP/18AP/8LG/5ZrP | 145,4 / 140,4 | Sim | Sim | NC* |
| PP/18APP/8LG/5ZrO ₂ | 1,3 / 71,0 | Sim | Sim | NC* |
| PP/18APP/8LG/5ZrP | 71,1 / 81,9 | Sim | Sim | NC* |
| PP/15SULF/8LG/5ZrO ₂ | 4,9 / 1,5 | Não | Sim | V2 |
| PP/15SULF/8LG/5ZrP | 10,4 / 113,4 | Sim | Sim | NC* |

a: tempo máximo de combustão em 5 amostras depois da primeira ignição de 10 s;

b: tempo máximo de combustão em 5 amostras depois da segunda ignição de 10 s;

* NC: não se aplica.

Os compósitos com AP demonstraram um comportamento de auto extinguir as chamas, porém essa característica se aplicou apenas para 3 corpos de prova, não podendo ser classificado conforme a norma UL-94. Isso indica que o AP apresenta potencial como retardante de chama, porém o teor utilizado do composto não foi suficiente para interromper a combustão do material (XIA et al., 2018). Quando analisada a atuação dos diferentes tipos de zircônio, é visto que o compósito PP/18AP/8LG/5ZrP permitiu um retardamento no processo de queima em comparação ao material PP/18AP/8LG/5ZrO₂ devido à presença dos grupos fosfato no ZrP. Sendo assim, foi visto que o compósito PP/18AP/8LG/5ZrP possui potencial como retardante de chama.

Já os compósitos com APP entraram em combustão total cerca de 40 % mais rápido do que o PP, demonstrando que esses materiais têm uma maior inflamabilidade quando comparados ao polímero puro. Isso sugere que a adição de APP não é eficaz, como visto anteriormente, possivelmente devido à falta de compatibilidade entre esses materiais (HUANG et al., 2020). Além disso, os resultados obtidos no teste de queima vertical condizem com os parâmetros calculados para os índices de combustão (S) e de ignição (D_i) da Tabela 10. Porém, ao utilizar o ZrP no material foi possível ter um processo de queima mais lento da mesma forma que para os compostos com AP, devido a presença dos grupos fosfato. Segundo Prieur et al. (2016), os retardadores de chama de fósforo podem agir tanto na fase gasosa inibindo a chama ou na fase condensada interagindo com a matriz polimérica e promovendo char.

Entretanto, os materiais sintetizados com SULF apresentaram um comportamento bem distinto quando se utilizou o ZrO_2 e ZrP. O compósito PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ apresentou a capacidade de cessar o fogo para os 5 corpos de prova, enquanto o compósito PP/15SULF/8LG/5ZrP teve um tempo de queima similar ao PP. Esse comportamento também foi verificado nas curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 21. Além disso, a mesma tendência foi seguida para os valores de índice de combustão, sendo de 3,98 e 5,41 $\times 10^{-7}$ %²min⁻² °C⁻³, respectivamente (Tabela 10).

Dessa forma, o compósito PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ atingiu a classificação V2, conforme a UL-94. O material apresentou um tempo de queima total de 18,9 s para os 5 corpos de prova testados e em torno de 3,8 s para cada corpo de prova. Quando esses mesmos teores de aditivos foram testados utilizando ZrP não foi possível classificar o material como antichama. Isso pode estar relacionado à capacidade do ZrO_2 de criar uma proteção contra às chamas e desenvolver ligações com os grupos sulfonato (-SO₃H) presentes na melamina. A capacidade de proteção contra às chamas do ZrO_2 é destacada na literatura, como demonstrado no estudo de Wang et al. (2010), onde foi observado que o ZnO₂ induziu a formação de camadas de carbono, resultando em uma melhoria na resistência à chama do polipropileno.

Os resultados obtidos do teste de queima vertical para a segunda etapa, onde foram variados os teores de AP, estão representados na Tabela 17.

Tabela 17. Segunda etapa- resultados do teste de chama vertical, conforme a UL-94. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | t1^a /t2^b (s) | Queima total | Gotejamento | Classificação |
|---------------------------------|---|---------------------|--------------------|----------------------|
| PP/10AP/8LG/5ZrP | 157,0 / 109,5 | Sim | Sim | NC* |
| PP/18AP/8LG/5ZrP | 145,4 / 140,4 | Sim | Sim | NC* |
| PP/25AP/8LG/5ZrP | 19,0 / 7,0 | Não | Sim | V2 |
| PP/10SULF/8LG/5ZrO ₂ | 95,6 / - | Sim | Sim | NC* |
| PP/18SULF/8LG/5ZrO ₂ | 91,5 / - | Sim | Sim | NC* |
| PP/25SULF/8LG/5ZrO ₂ | 88,7 / - | Sim | Sim | NC* |

a: tempo máximo de combustão em 5 amostras depois da primeira ignição de 10 s;

b: tempo máximo de combustão em 5 amostras depois da segunda ignição de 10 s;

* NC: não se aplica.

Foi observado que, nos compósitos com AP, um aumento no teor do aditivo resultou em um material com propriedades antichama. O compósito PP/25AP/8LG/5ZrP teve um tempo total de queima dos 5 corpos de prova de 84,8 s e em torno de 16,9 s para cada corpo de prova. Além disso, na análise da combustão da segunda etapa, o material PP/25AP/8LG/5ZrP foi o que apresentou um menor índice de combustão e de ignição.

Portanto, o teor ideal do aditivo foi determinado como sendo de 25% em massa. Xia et al. (2018), desenvolveram um compósito retardante de chama de PLA e fosfato de amônia com múltiplos grupos hidroxila e verificaram que, ao aumentar o teor do aditivo, foi possível obter a classificação V0, conforme a UL-94.

Para os compósitos com SULF, foi observado queima total de todas as amostras nos diferentes teores selecionados. Esse comportamento indica que o teor de SULF ideal é de 15% m/m, uma vez que esse compósito atingiu a classificação V2 na primeira etapa. Dessa forma, é possível haver um equilíbrio entre a quantidade de melamina sulfonada utilizada e os outros compostos, otimizando as propriedades de resistência ao fogo sem comprometer a integridade estrutural do material. Também é importante salientar que teores mais baixos podem não fornecer a quantidade suficiente do composto para retardar efetivamente a queima, enquanto teores mais altos podem causar uma concentração excessiva que não se distribui uniformemente no compósito, resultando em efeitos adversos na matriz do material (FISCHER et al., 2022). Ademais, os resultados obtidos na UL-94 correspondem com os parâmetros de combustão calculados na Tabela 12, onde os compósitos com 10, 18 e 25% de SULF apresentaram índices de combustão e de ignição superiores ao PP puro.

A Tabela 18 apresenta as características de queima dos compósitos sintetizados na terceira etapa. Após o zircônio ser depositado no lignosulfonato (LGMod), a queima desse composto foi analisada junto ao PP. Dessa forma, foi visto que o composto sozinho não consegue proteger o polímero de interromper a combustão. Porém, quando o LGMod foi adicionado ao teor de 25% de AP, foi possível obter um retardante de chama de classificação V2.

Tabela 18. Terceira etapa- resultados do teste de chama vertical, conforme a UL-94. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | t1^a /t2^b (s) | Queima total | Gotejamento | Classificação |
|------------------|---|---------------------|--------------------|----------------------|
| PP/25AP | 3,0 / 3,0 | Não | Sim | V2 |
| PP/8LGMod | 100,1 / - | Sim | Sim | NC* |
| PP/25AP/8LGMod | 18,0 / 1,2 | Não | Sim | V2 |
| PP/15SULF/8LGMod | 87,3 / - | Sim | Sim | NC* |

a: tempo máximo de combustão em 5 amostras depois da primeira ignição de 10 s;

b: tempo máximo de combustão em 5 amostras depois da segunda ignição de 10 s;

* NC: não se aplica.

O compósito PP/25AP/8LGMod teve um tempo de queima de 18,3 s para 5 corpos de prova e de 9,1 s para cada corpo de prova. Em comparação com o compósito PP/25AP/8LG/5ZrP obtido na segunda etapa, quando se adiciona o LGMod ao invés do ZrP é

possível auto extinguir as chamas cerca de 78 % mais rápido. Além disso, o compósito com LGMod apresentou menores índices de combustão e de ignição quando comparado aos outros tipos de zircônio inserido (Tabela 14).

Já quando se utilizou o LGMod no compósito com 15% de SULF, não foi possível obter um retardante de chama conforme a norma. Dessa forma, o ideal nesse caso seria utilizar o ZrO_2 , uma vez que foi possível obter V2 na primeira etapa. Esse fato reforça que o óxido de zircônio pode estar interagindo com os grupos sulfonato presentes no SULF. Por sua vez, o compósito PP/25AP apresentou um tempo de queima de 0,9 s para 5 corpos de prova e de 0,4 s para cada corpo de prova, também alcançando uma classificação V2 segundo a norma. Esse material também apresentou menores índices de ignição e de combustão em comparação ao PP puro na Tabela 14, reforçando o potencial desse material como retardante de chama.

Para um material polimérico receber a classificação V2 no teste de queima vertical, ele deve apresentar um tempo de queima individual inferior a 30 segundos e, em conjunto, menor que 250 segundos para os cinco corpos de prova utilizados (MARTI et al., 2018). Os compósitos PP/18AP, PP/15SULF/8LG/5 ZrO_2 , PP/25AP, PP/25AP/8LG/5ZrP e PP/25AP/8LGMod atendem aos critérios exigidos, o que os qualifica como retardantes de chama de classificação V2 de acordo com o teste de queima vertical UL-94. Isso significa que esses materiais demonstraram uma capacidade eficaz de resistir à propagação do fogo, oferecendo uma maior segurança em ambientes onde a inflamabilidade é uma preocupação. Essa classificação é especialmente relevante em setores como o automotivo, construção civil e eletrônicos, onde materiais com boas propriedades de retardamento de chama são essenciais para garantir a segurança dos produtos e usuários (HU et al., 2018).

5.4 CÂMERA TÉRMICA

A câmara térmica foi utilizada para os compósitos que atingiram a classificação V2, conforme a UL-94. A Tabela 19 apresenta as temperaturas obtidas no ponto que teve maior contato com a chama. Foram testados três corpos de prova para cada compósito, e foi calculada a média das temperaturas para a primeira e a segunda queima. A análise dos dados de temperatura nos diferentes pontos permite avaliar a uniformidade térmica dos compósitos sob condições de aquecimento. Em todos os compósitos, as temperaturas do ponto próximo à fonte de ignição ultrapassaram o limite da câmara térmica e, portanto, não puderam ser determinadas com exatidão. A segunda queima apresentou diferenças de temperaturas entre

os compósitos, onde a amostra PP/25/8LG/5ZrP teve menores temperaturas dentre as demais. Essa redução de temperatura promove uma melhor dissipação do calor. O uso de ZrP pode ter contribuído para a melhoria da estabilidade térmica, atuando como uma barreira ao calor e reduzindo a propagação térmica.

Tabela 19. Temperaturas obtidas com a câmera térmica nos três pontos selecionados. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | Temperatura (°C) | |
|---------------------------------|------------------|-----------|
| | 1ª queima | 2ª queima |
| PP/18AP | <150 | <150 |
| PP/15SULF/8LG/5ZrO ₂ | <150 | <150 |
| PP/25AP/8LG/5ZrP | <150 | 135 |
| PP/25AP/8LGMod | <150 | 142 |
| PP/25AP | <150 | 139 |

Já os materiais PP/18AP e PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ apresentaram temperaturas elevadas que ultrapassam o limite de medição da câmera térmica. Isso pode indicar que esses compósitos possuem menor resistência térmica, em função dos aditivos presentes possivelmente não serem tão eficazes na dissipação de calor. O aumento na temperatura pode levar a uma degradação mais rápida do material, reduzindo a integridade estrutural do compósito sob condições de alta temperatura.

A Figura 24 apresenta as imagens termográficas do compósito proveniente da segunda etapa, PP/25AP/8LG/5ZrP, após a primeira queima de 10 s (a) e a segunda queima de 10 s (b).

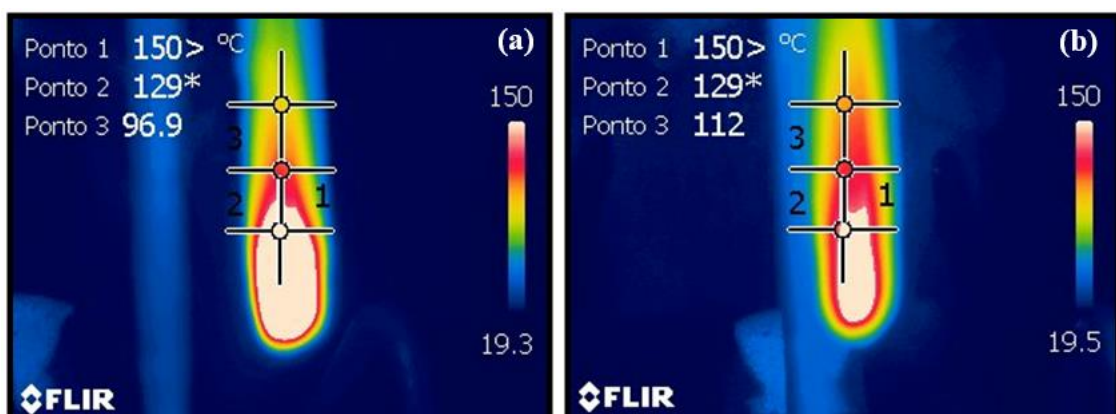


Figura 24. Imagens termográficas após a primeira queima (a) e após a segunda queima (b) para o compósito PP/25AP/8LG/5ZrP. Fonte: O autor (2024).

Conforme as imagens, é possível analisar que houve similaridade entre o primeiro e o segundo processo de queima. Além disso, as temperaturas nos três pontos fixados se

demonstraram próximas. As maiores temperaturas estão indicadas no centro da amostra, provavelmente devido à maior concentração de calor e menor dissipação térmica nessa região, enquanto as extremidades correspondem às menores temperaturas. Com relação à massa das amostras, é visto que após a queima foi perdido 16,28 % do material. Essa perda de massa é atribuída à decomposição térmica dos componentes do compósito, indicando que, apesar de sua boa resistência inicial, o material ainda sofre uma degradação significativa quando submetido a altas temperaturas por períodos prolongados.

A Figura 25 apresenta os resultados obtidos pela câmera térmica para o compósito PP/25AP/8LGMod, da terceira etapa. Nesse caso, há uma diferença maior quando comparada a primeira e segunda queima. A segunda queima apresenta uma maior área de temperaturas mais elevadas, além de ser perceptível uma maior deformação na extremidade da amostra. Apesar disso, esse material teve uma perda de massa de 7,50 % após a queima, indicando que a integridade estrutural do compósito foi mantida apesar da deformação.

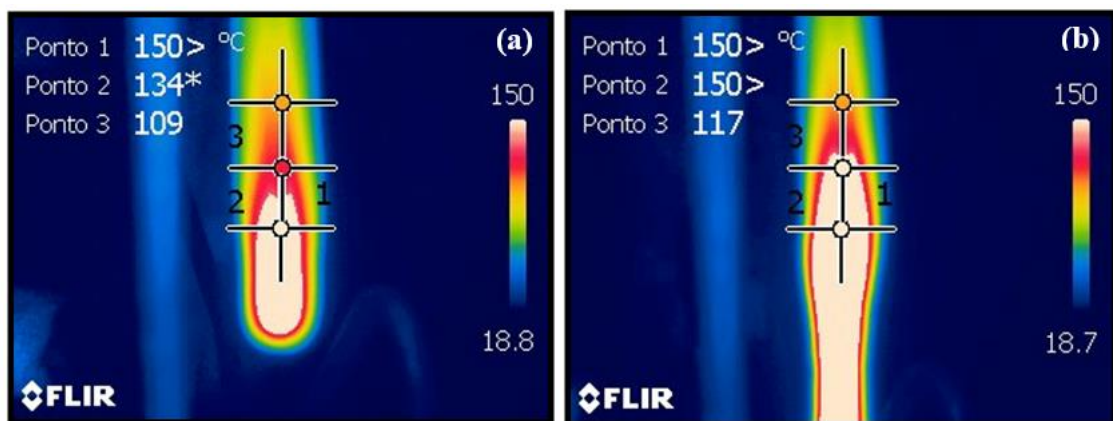


Figura 25. Imagens termográficas após a primeira queima (a) e após a segunda queima (b) para o compósito PP/25AP/8LGMod. Fonte: O autor (2024).

As imagens termográficas para o compósito PP/25AP, também sintetizado na terceira etapa, estão apresentadas na Figura 26. É possível observar que houve pouca variação de temperatura entre a primeira e a segunda queima, pois esse material tende a autextinguir o processo de combustão rapidamente, como visto no teste da UL-94, constado na Tabela 18. Em função disso, o calor se concentrou na extremidade das amostras, fazendo com que o terceiro ponto capturado pela câmera térmica apresentasse uma menor temperatura quando comparado aos demais compósitos. Esse material teve uma perda de massa de apenas 3,27 % após a queima, o que demonstra sua alta estabilidade térmica e baixa degradação sob condições de combustão. Em comparação, o compósito PP/18AP, sintetizado na etapa preliminar, apresentou uma maior perda de massa e maior tempo para cessar as chamas. A

capacidade do polímero se autoextinguir não só impede a propagação do fogo, mas também minimiza a perda de material, preservando as propriedades mecânicas e a integridade estrutural do compósito.

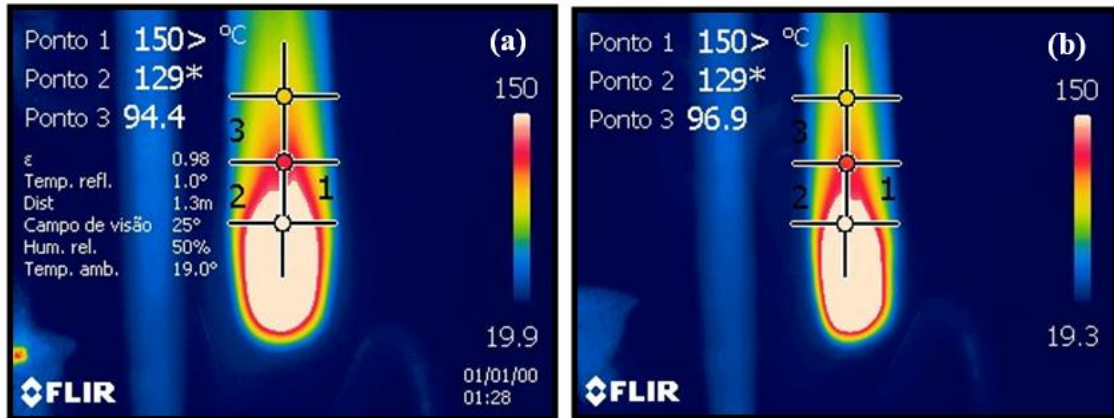


Figura 26. Imagens termográficas após a primeira queima (a) e após a segunda queima (b) para o compósito PP/25AP. Fonte: O autor (2024).

5.5 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A composição do lignosulfonato (LG) e do lignosulfonato modificado com zircônio (LGMod), determinada por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), fornece uma visão detalhada da distribuição elementar desses materiais, conforme mostrado na Tabela 20. A modificação com zircônio visa alterar as propriedades físico-químicas do lignosulfonato, influenciando características como a resistência térmica, estabilidade estrutural e capacidade de retardância de chama. De acordo com cálculos teóricos, o teor de hidrogênio (H) nos lignosulfonatos é estimado em torno de 4% em massa. Embora esse valor não seja diretamente mensurável pelo EDS, ele é fundamental para o entendimento da estrutura molecular.

Tabela 20. Composição do lignosulfonato e do lignosulfonato modificado. Fonte: O autor (2024).

| Amostras | C* | O* | Na* | S* | Zr* |
|----------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| LG | 57,4 ± 1,8 | 32,7 ± 1,7 | 5,2 ± 0,3 | 4,5 ± 0,5 | 0,0 |
| LGMod | 58,3 ± 0,2 | 30,6 ± 0,5 | 5,2 ± 0,1 | 5,0 ± 0,4 | 0,9 ± 0,1 |

* % m/m.

A composição química do lignosulfonato pode variar consideravelmente dependendo da madeira utilizada na sua extração. Madeiras de folhosas (hardwood) e madeiras de coníferas (softwood) possuem diferenças significativas na estrutura de lignina, o que influencia diretamente a composição final do lignosulfonato. Madeiras de folhosas tendem a

ter lignina mais complexa, com maior presença de unidades de guaiacila, enquanto madeiras de coníferas possuem maior quantidade de unidades de siringila (MUSL et al., 2021). Essas diferenças podem impactar a eficiência do processo de modificação com zircônio, além de influenciar a performance do material modificado em aplicações específicas, como em retardância de chama e resistência a fatores ambientais.

Apesar da baixa concentração de zircônio constatado na análise, sua presença pode ter um impacto nas propriedades do lignosulfonato, dependendo de como ele interage com a estrutura do material e das necessidades específicas da aplicação. A adição de zircônio, mesmo em quantidades reduzidas, pode trazer benefícios importantes, especialmente em situações em que se busca melhorar a estabilidade térmica ou as propriedades de barreira do material (VAHIDI et al., 2020).

Musl et al. (2021) conduziram uma investigação sobre a composição de um lignosulfonato comercial de madeira de lei, adquirido do mesmo fornecedor que o analisado neste estudo. Os resultados mostraram a presença de 2,18 mmol/g de grupos alifáticos, 2,28 mmol/g de grupos aromáticos e 0,18 mmol/g de grupos carboxílicos. No estudo atual, observou-se que os lignosulfonatos analisados apresentam níveis semelhantes de grupos alifáticos e aromáticos em comparação com os resultados de Musl et al., mas há um aumento notável nos grupos carboxílicos no lignosulfonato modificado ($5,0 \pm 0,4\%$ para LGMod em relação a $4,5 \pm 0,5\%$ para LG). Esse aumento nos grupos carboxílicos pode sugerir uma influência da adição de zircônio, indicando possíveis modificações nas propriedades químicas e na funcionalidade do lignosulfonato.

Esse ajuste na composição química, particularmente o aumento nos grupos carboxílicos, pode impactar diversas propriedades do lignosulfonato, como sua capacidade de formar ligações químicas, sua solubilidade em diferentes solventes e sua interação com outros materiais. Essas modificações podem potencialmente aprimorar o desempenho do lignosulfonato em aplicações específicas, como em revestimentos de proteção, aditivos para materiais compostos ou em sistemas que exigem propriedades térmicas e de barreira avançadas.

5.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O FTIR é utilizado para detectar a presença de aditivos, como antioxidantes, além de identificar produtos de degradação e grupos químicos ligados às moléculas do polímero, como

ramificações, monômeros e insaturações (DAS, 2015). Para o polipropileno, a análise FTIR foi realizada com o objetivo de determinar a composição do polímero puro e identificar os grupos funcionais específicos associados a ele. O espectro obtido por essa técnica é apresentado na Figura 27 e Tabela 21, ilustrando as diversas bandas de absorção características do polipropileno.

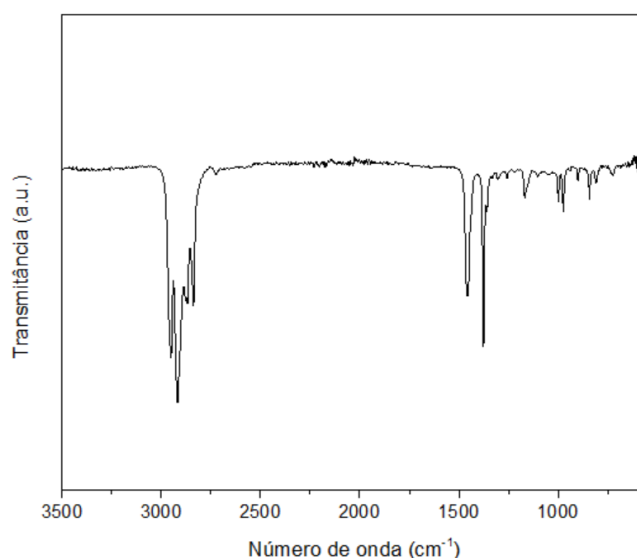


Figura 27. FTIR do copolímero PP puro. Fonte: O autor (2024).

Tabela 21. Análise dos grupos funcionais presentes no PP puro. Fonte: O autor (2024).

| Número de onda (cm ⁻¹) | Grupos funcionais |
|------------------------------------|---|
| 809–1369 | C–C, CH ₃ , CH ₂ e CH |
| 1370 | -CH ₃ |
| 1450 | CH ₃ e CH ₂ |
| 2800–3000 | CH ₃ , CH ₂ e CH |

A análise FTIR do polipropileno revelou um espectro que corresponde bem àqueles descritos na literatura, indicando que o material analisado está em conformidade com as características esperadas para este polímero e não apresenta compostos retardantes de chama na sua composição (PARIT et al., 2023). No espectro, várias bandas foram identificadas, correspondendo a diferentes vibrações e grupos funcionais. A faixa de 809–1369 cm⁻¹ é marcada por bandas que variam de fracas a fortes, representando as vibrações de flexão, agitação, torção e estiramento das ligações C–C, CH₃, CH₂ e CH. Essas bandas são típicas para polipropileno e confirmam a presença desses grupos funcionais na estrutura do polímero. Além disso, a faixa de 2800–3000 cm⁻¹ é associada ao estiramento dos grupos CH₃, CH₂ e CH, indicando a presença dessas ligações na estrutura do polipropileno. As flexões dos grupos metileno CH₃ e CH₂ aparecem em torno de 1450 cm⁻¹, confirmando a presença desses

grupos na estrutura do polímero. A banda observada em 1370 cm^{-1} também é relevante, pois pode estar relacionado à presença de grupos metila. O polipropileno é conhecido por ter grupos metila ligados a cada segundo átomo de carbono na cadeia principal, o que é consistente com as observações feitas (SAW et al., 2019).

A Figura 28 e a Tabela 22 apresentam as informações referentes à análise de FTIR para o sulfonol (SULF), uma resina melamínica que também foi utilizada para o desenvolvimento de alguns compósitos.

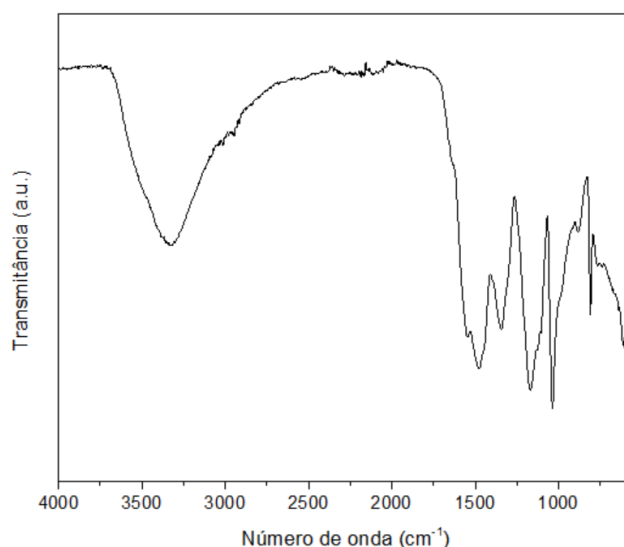


Figura 28. FTIR do SULF. Fonte: O autor (2024).

Tabela 22. Análise dos grupos funcionais presentes no SULF. Fonte: O autor (2024).

| Número de onda (cm^{-1}) | Grupos funcionais |
|-------------------------------------|-------------------|
| 810 | 3 H adjacentes |
| 1046 | S=O |
| 1164 | C-S |
| 1336 | SO ₂ |
| 1474 | C-H |
| 1547 | N-H |
| 3315 | N-H |

A banda, localizada em 810 cm^{-1} , pode estar relacionado à presença de três hidrogênios adjacentes formados por aromáticos dissubstituídos na posição meta. Essa observação sugere que o sulfonol contém anéis aromáticos com substituições específicas que resultam em características vibracionais nesta região do espectro (SILVERSTEIN et al., 2005). A banda intensa encontrada em 1046 cm^{-1} é característico de sulfóxidos, evidenciado pela dupla ligação entre enxofre e oxigênio. Essa banda confirma a presença de grupos

sulfóxidos na estrutura do sulfonol, o que é relevante para as propriedades químicas e de processamento da resina (SILVERSTEIN et al., 2005). Além disso, a banda observada em torno de 1164 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração da ligação C-S, indicando que o grupo ácido sulfônico está presente no anel benzênico da resina. A presença de grupos ácido sulfônico é significativa para as propriedades de retardo de chama e outras características funcionais do sulfonol (TENG et al., 2023).

Outra banda importante encontrada em 1336 cm^{-1} corresponde às sulfonas (SO_2), exibindo bandas intensas devido à deformação axial assimétrica e simétrica desses grupos. Esta banda sugere a presença de sulfonas na estrutura do sulfonol, o que contribui para a estabilidade térmica e química da resina (JIA et al., 2010). A banda em 1474 cm^{-1} pode ser associada à deformação angular dos grupos C-H, refletindo a estrutura química dos grupos metila ou metileno presentes (SILVERSTEIN et al., 2005).

Além disso, o ombro observado em 1547 cm^{-1} provavelmente resulta de uma vibração acoplada envolvendo a flexão N-H, o que é típico de amidas e grupos contendo nitrogênio, indicando a presença desses grupos na resina (JIA et al., 2010). Finalmente, a banda larga em 3315 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico do grupo N-H, sugerindo a presença de grupos aminas ou amidas na estrutura do sulfonol. Este estiramento simétrico N-H é importante para a formação de ligações de hidrogênio e influencia as propriedades da resina em termos de processamento e aplicação (CHEN et al., 2020).

5.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Foram analisadas as propriedades mecânicas dos compósitos que atingiram a classificação V2 conforme a UL-94. A Figura 29 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de impacto para o polipropileno e os materiais retardantes de chama. De maneira geral, a adição de retardantes de chama tende a reduzir as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos (XU et al., 2014). Além disso, o próprio método de processamento dos materiais deve ser considerado, uma vez que outros métodos como a extrusão seguida da injeção, poderiam proporcionar uma melhor dispersão das cargas na matriz polimérica, acarretando o em um aproveitamento otimizado das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. Foi observado que o polipropileno demonstrou maiores valores de resistência ao impacto, evidenciando sua capacidade superior de absorver energia. Este comportamento pode ser atribuído à homogeneidade do polipropileno, que não contém aditivos ou cargas que possam interferir na distribuição uniforme das tensões durante o impacto. Por outro lado, os

compósitos desenvolvidos, que incluem aditivos retardantes de chama, apresentaram valores de resistência ao impacto semelhantes entre si, mas inferiores aos do polímero puro.

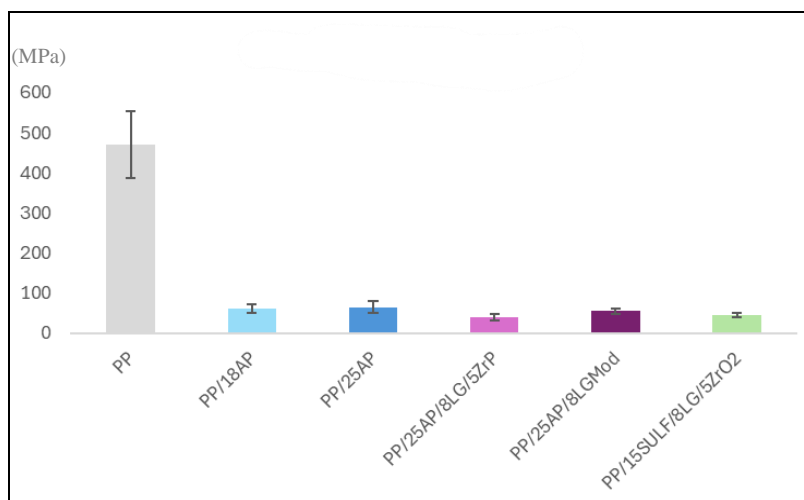


Figura 29. Ensaio de impacto dos materiais. Fonte: O autor (2024).

Essa redução na absorção de energia pode ser explicada pela presença das cargas inseridas na matriz polimérica, que podem atuar como pontos de concentração de tensão. Tais pontos podem criar regiões de fraqueza onde as tensões se acumulam, levando a uma menor tenacidade global do material. Além disso, foi visto que a inclusão desses aditivos altera a morfologia interna do material, o que pode comprometer a capacidade do material de deformar-se plasticamente e dissipar a energia do impacto. Segundo Maldhure et al. (2017), a lignina também tende a diminuir a resistência ao impacto dos materiais, sendo que quanto maior o teor menor é a resistência ao impacto. Isso ocorre, pois a lignina possui uma polaridade inferior à dos carboidratos, mas superior à da matriz termoplástica, permitindo que ela ajude a ajustar a polaridade da superfície das fibras. No entanto, a lignina, junto com a hemicelulose e os carboidratos, é majoritariamente amorfa, o que pode impactar negativamente a resistência intrínseca das fibras de reforço (VALLEJOS et al., 2023).

O alongamento do polipropileno e dos compósitos estão apresentados na Figura 30. De maneira geral, observa-se que a maioria dos compósitos seguiu a mesma tendência de alongamento do polipropileno, o que indica que esses materiais mantiveram uma capacidade de deformação semelhante sob tensão. No entanto, houve exceções nos compósitos que contêm a lignina. Segundo Wang et al. (2015), a lignina é um material polar com compatibilidade limitada com polímeros sintéticos apolares, como o polipropileno, levando a uma queda nas propriedades mecânicas de várias misturas poliméricas. Essa

incompatibilidade entre a lignina e o polipropileno resulta em uma adesão fraca entre a fibra de lignina e a matriz polimérica, reduzindo o reforço proporcionado pela lignina.

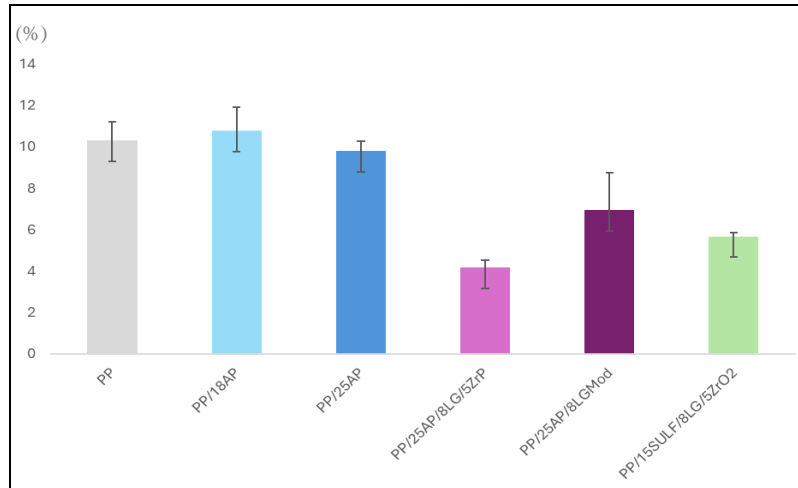


Figura 30. Alongamento máximo dos materiais. Fonte: O autor (2024).

Além disso, essa diferença pode ser atribuída às propriedades específicas dos aditivos utilizados. No caso do zircônio, o aditivo pode ter contribuído para uma maior rigidez do material, o que reduz sua capacidade de alongamento (QIN, 2018). Por outro lado, o SULF pode afetar a compatibilidade entre o polímero e a matriz, levando à formação de regiões de fraqueza dentro do compósito. Essas regiões podem limitar a deformação plástica do material, resultando em uma menor elongação. Além disso, o sulfonol pode introduzir uma maior fragilidade no material devido à possível formação de interfaces incompatíveis entre o aditivo e a matriz polimérica, como visto na Figura 15 (e).

A resistência à tração dos materiais é mostrada na Figura 31. Todos os compósitos apresentaram uma menor resistência à tração em comparação com o polímero virgem. Isso indica que a adição de aditivos afeta a capacidade dos compósitos de suportar tensões, comprometendo suas propriedades mecânicas. A compatibilidade limitada entre os aditivos e a matriz de polipropileno pode criar interfaces fracas, comprometendo a integridade estrutural do compósito sob cargas de tração e flexão. Isso pode levar ao surgimento de microfissuras, que se propagam com o aumento da tensão, comprometendo ainda mais a resistência do material e causando falhas prematuras. Normalmente, uma matriz polimérica com uma alta carga de preenchimentos possui uma capacidade reduzida de absorver energia, uma vez que o preenchimento compromete a continuidade da matriz. Cada partícula de preenchimento age como um ponto de concentração de tensão, podendo também atuar como um iniciador de

microfissuras (ZHANG et al., 2012). Essas microfissuras, ao se propagarem sob cargas de tração, contribuem para a diminuição da resistência à tração dos compósitos.

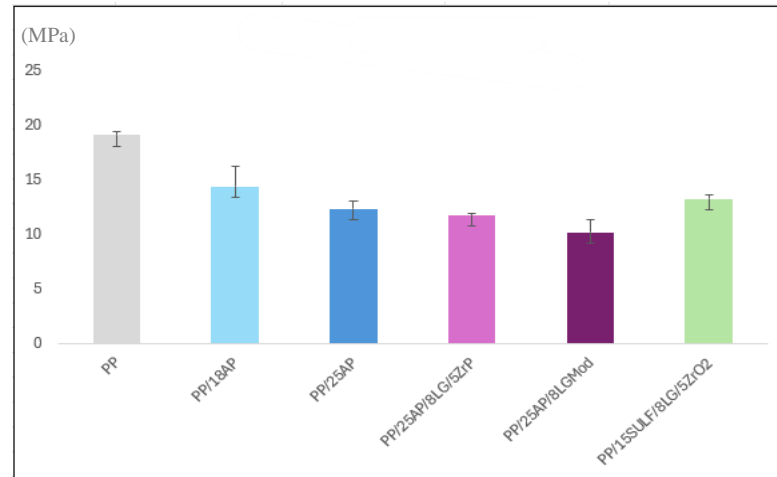


Figura 31. Resistência à tração na força máxima dos materiais. Fonte: O autor (2024).

De acordo com Lee et al. (2004), a resistência à tração dos compósitos de polipropileno diminui à medida que aumenta a quantidade de carga de enchimento, no caso, a farinha de madeira. Essa diminuição ocorre devido à menor adesão entre a farinha de madeira e o polipropileno. No entanto, a utilização de compatibilizante mostrou-se eficaz em aumentar a resistência à tração em comparação com o polipropileno puro, pois melhorou a interação entre a farinha de madeira e o polímero, reduzindo a tensão interfacial. Além disso, à medida que o teor de farinha de madeira aumentou, a deformação diminuiu, refletindo em um aumento da fragilidade do compósito. Esse efeito pode ser atribuído à formação de interfaces mais fracas e à maior concentração de tensões localizadas nas regiões de contato entre a farinha de madeira e o polipropileno.

Os valores obtidos para o módulo elástico dos materiais são apresentados na Figura 32. Nesse parâmetro, é visto que todos os compósitos retardantes de chama apresentaram um maior módulo elástico em relação ao polímero puro, com exceção do PP/18AP que manteve valores próximos ao do PP. Isso sugere que a quantidade de fosfato de amônio (AP) presente nesse compósito não foi suficiente para modificar substancialmente a rigidez do material. Já o compósito PP/25AP/8LG/5ZrP foi o material que apresentou um maior módulo elástico dentre os demais. De maneira geral, a inclusão de aditivos retardantes de chama resulta em uma matriz polimérica mais rígida, o que pode ser atribuído à capacidade dos aditivos de formar uma estrutura interna mais coesa, que limita a deformação do material quando

submetido a forças externas. Esse aumento na rigidez torna o material mais adequado para aplicações que exigem maior desempenho mecânico.

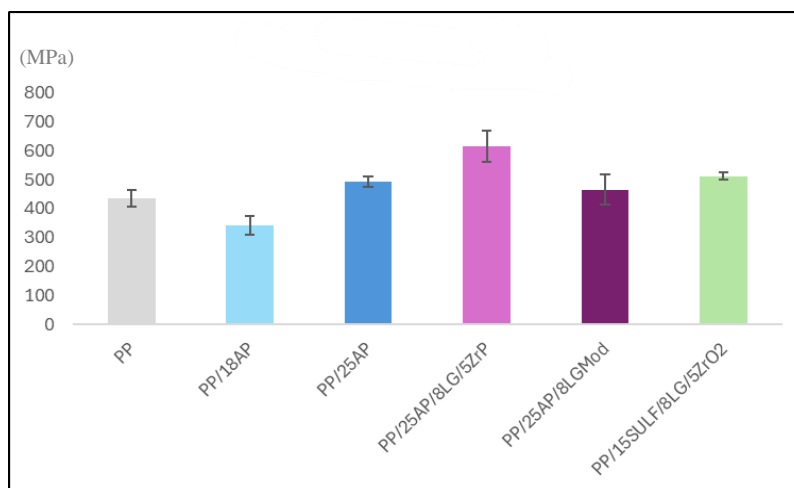


Figura 32. Módulo elástico dos materiais. Fonte: O autor (2024).

Além disso, a adição de um agente de acoplamento pode melhorar a compatibilidade entre os componentes da mistura, resultando em uma menor redução nas propriedades mecânicas, como a resistência à tração e o módulo de elasticidade, em comparação com a mistura não compatibilizada. He et al. (2022) prepararam misturas de PET e polipropileno elastomérico (PBE) utilizando um compatibilizante reativo. Nesse estudo, a resistência à tração e o módulo de elasticidade da mistura compatibilizada diminuíram em apenas 10% e 13%, respectivamente, em relação à mistura não compatibilizada. Isso indica que o uso do compatibilizante não apenas melhora a adesão entre as fases, mas também contribui para uma melhor manutenção das propriedades mecânicas dos compósitos.

A tendência à deformação sob flexão do polipropileno e dos compósitos é apresentada na Figura 33. Os compósitos sem lignosulfonato apresentaram uma maior deformação em relação aos demais. A incorporação de lignosulfonato em polímeros pode aprimorar as propriedades mecânicas da mistura. Esse efeito pode ser atribuído à rigidez superior do lignosulfonato, que se deve à sua estrutura química complexa, composta por múltiplos anéis aromáticos organizados em uma macromolécula tridimensional e altamente reticulada, semelhante à estrutura da lignina (SCHNEIDER et al., 2021). Embora a maior rigidez proporcionada pelo lignosulfonato possa aprimorar certas propriedades mecânicas dos compósitos, ela também pode restringir a capacidade do material de se deformar sob carga. Isso acontece porque a estrutura reticulada do lignosulfonato limita o movimento das cadeias poliméricas.

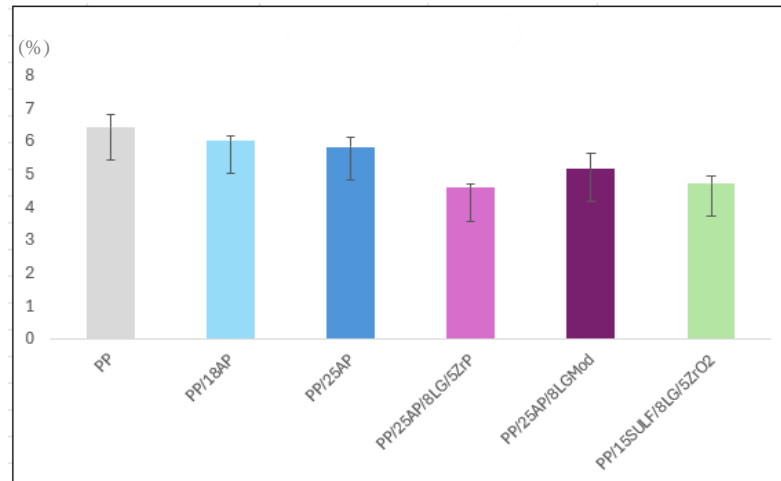


Figura 33. Deformação específica na força máxima dos materiais. Fonte: O autor (2024).

A Figura 34 exibe os valores obtidos para a resistência à flexão dos diferentes materiais analisados. Observa-se que o polipropileno apresentou uma resistência à flexão superior em comparação com os compósitos sintetizados. Esse resultado indica que o polipropileno tem uma maior capacidade de suportar cargas de flexão sem se deformar ou romper, quando comparado aos compósitos desenvolvidos. Os compósitos retardantes de chama demonstraram valores de resistência à flexão bastante similares entre si, sugerindo que as diferentes cargas não tiveram um impacto nas propriedades de flexão dos compósitos.

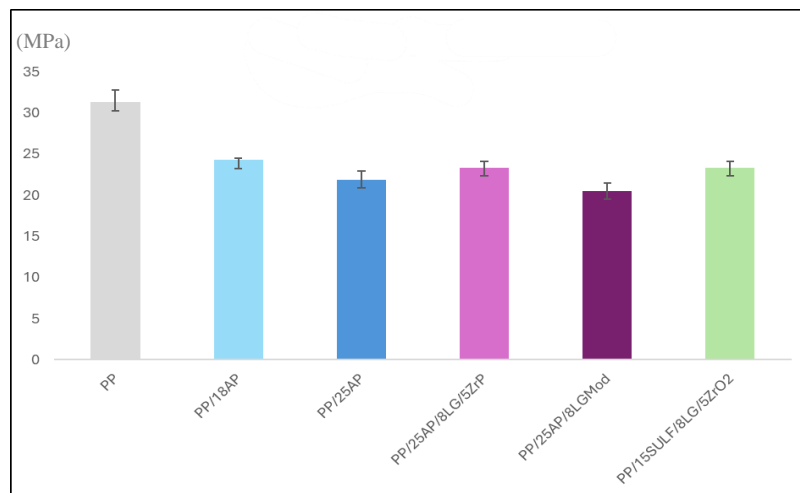


Figura 34. Resistência à flexão dos materiais. Fonte: O autor (2024).

Além disso, pode ocorrer falta de coesão entre as fibras lignocelulósicas e a matriz termoplástica nos compósitos reforçados com fibras vegetais. As macromoléculas das fibras vegetais estão fortemente ligadas por ligações de hidrogênio. No entanto, plásticos hidrofóbicos como o polipropileno não podem aceitar ou doar ligações de hidrogênio e têm uma superfície não polar com baixa capacidade de doação de elétrons. Essa incompatibilidade

reduz a eficácia das fibras vegetais na melhoria da resistência à flexão dos compósitos, resultando em um desempenho inferior comparado ao do polipropileno puro (VALLEJOS et al., 2023).

O gráfico referente ao módulo de flexão dos compósitos consta na Figura 35. Os materiais mantiveram valores similares desse parâmetro, com exceção dos compósitos PP/25AP/8LG/5ZrP e PP/15SULF/8LG/5ZrO₂. O compósito PP/25AP/8LG/5ZrP demonstrou um módulo de flexão mais elevado em comparação com os demais, possivelmente em função da combinação do fosfato de amônio com o fosfato de zircônio. Aditivos como o ZrP são conhecidos por aumentar a rigidez do material, proporcionando um maior suporte à carga de flexão. Esse fato é visualizado quando comparado com o compósito PP/25AP/8LGMod, onde foi observado uma redução no módulo de flexão. Isso sugere que o lignosulfonato modificado com zircônio (LGMod) pode ter afetado negativamente a rigidez do material. Nesse caso, a alteração na estrutura da lignina pode ter introduzido características que diminuíram a capacidade do compósito de resistir à flexão.

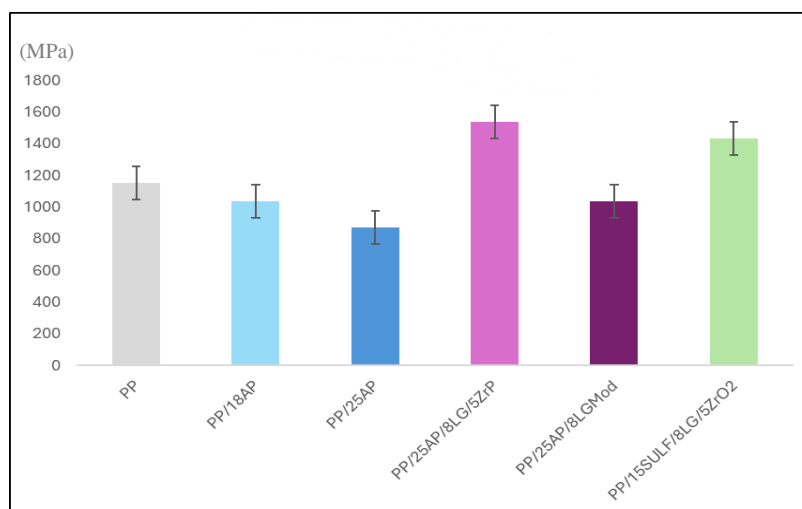


Figura 35. Módulo de flexão dos materiais. Fonte: O autor (2024).

Já o compósito PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ também apresentou um maior módulo de flexão, uma vez que o sulfonol (SULF) pode ter aumentado a rigidez do material. Isso sugere que o sulfonol pode atuar como um agente de reforço, melhorando a resistência à flexão do compósito ao aumentar sua rigidez. Além disso, a presença de óxido de zircônio (ZrO₂) e lignina (LG) também pode ter influenciado o módulo de flexão, uma vez que foi visto que ambos os aditivos podem apresentar esse comportamento (DANG et al., 2022; SCHNEIDER et al., 2021).

Perumal et al. (2023) analisaram as propriedades mecânicas de compósitos contendo nanopartículas de zircônio e resina epóxi. Os resultados mostraram que, quando comparado ao polímero epóxi reforçado com fibra de vidro puro, o composto com 10 % em peso de partículas de zircônio apresentou aumentos de 33,33 % na resistência à tração, 12,56 % no módulo de tração, 32,88 % na resistência à flexão e 15,74 % no módulo de flexão.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, foram desenvolvidos e analisados compósitos de polipropileno com aditivos retardantes de chama livres de halogênios, visando a criação de materiais mais seguros e sustentáveis. Ao longo das etapas, diferentes formulações foram testadas e comparadas, buscando a otimização do desempenho em situações de incêndio. Em todas as etapas, foi comprovado por MEV a incorporação dos aditivos na matriz de polipropileno. Através da análise termogravimétrica (TGA) foram analisados os índices de combustão e de ignição, onde constatou-se que os compósitos que apresentaram os menores valores foram também os que tiveram desempenho superior no teste de queima vertical conforme a UL-94. Dessa forma, os materiais PP/18AP, PP/25AP, PP/25AP/3LG/5ZrP, PP/25AP/8LGMod e PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ atingiram a classificação V2, sendo considerados retardantes de chama.

O compósito PP/18AP apresentou um tempo de queima total de 4,6 s para todos os corpos de prova testados e em torno de 1 s para cada corpo de prova. Com um maior teor de fosfato de amônio, o PP/25AP apresentou uma diminuição no tempo de queima de 80%. Além disso, os resultados obtidos pela câmera térmica revelaram que o compósito PP/25AP exibiu a menor variação de temperatura entre as amostras e uma perda de massa de 3,27% após a queima, indicando alta estabilidade térmica e extinção rápida das chamas. Já o compósito PP/25AP/8LG/5ZrP apresentou um tempo total de queima dos 5 corpos de prova de 84,8 s, resultando em aproximadamente 16,9 s por corpo de prova. A substituição de ZrP pelo LGMod permite o auto-extinção das chamas aproximadamente 78% mais rápido. Por sua vez, o PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ teve um tempo de queima de 18,9 s para os 5 corpos de prova testados, o que equivale a aproximadamente 3,8 s por corpo de prova.

Através da técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), foi confirmada a incorporação do zircônio no lignosulfonato (LGMod). Em relação as propriedades mecânicas, embora os compósitos terem demonstrado menores valores de resistência ao impacto e à flexão em comparação com o polipropileno puro, mantiveram um módulo de elasticidade mais elevado, indicando maior rigidez. A presença de lignosulfonato resultou em uma menor deformação dos compósitos, embora tenha restringido a capacidade de deformação sob carga devido à sua rigidez superior. Apesar da resistência à tração ser inferior nos compósitos em relação ao polímero virgem, o módulo de flexão dos materiais PP/25AP/8LG/5ZrP e PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ apresentou os maiores valores, refletindo o efeito de aditivos como fosfato de amônio e sulfonol na rigidez do material.

Ao comparar os diferentes compósitos analisados, conclui-se que a escolha ideal do material deve ser orientada pelas propriedades específicas exigidas para a sua aplicação final. Entre os compósitos sintetizados, o PP/25AP destacou-se pela retardância a chama, revelando um menor tempo até que a chama se extinga. No entanto, os compósitos que incorporaram lignina e zircônio apresentaram desempenho superior em algumas propriedades mecânicas, como maior rigidez e módulo de flexão. Dessa forma, a seleção do compósito mais adequado dependerá do equilíbrio entre a resistência ao fogo e as características mecânicas desejadas para cada aplicação específica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, algumas abordagens podem ser exploradas como a análise pós-queima, que envolve a investigação dos resíduos remanescentes após os testes de queima. Através dessa análise, utilizando técnicas como FTIR ou microscopia eletrônica, seria possível entender melhor os mecanismos de ação dos aditivos retardantes de chama. Além disso, a realização do teste de cone calorimétrico seria uma etapa fundamental para avaliar o comportamento térmico dos compósitos durante a combustão, medindo parâmetros como a taxa de liberação de calor (HRR) e a quantidade de fumaça gerada.

Outra caracterização relevante seria o Índice de Oxigênio Limite (LOI), que permite determinar a concentração mínima de oxigênio necessária para a combustão dos materiais. A resistência à fumaça e a toxicidade dos gases liberados durante a combustão também são aspectos que poderiam ser investigados em futuros estudos. A análise dos gases emitidos e da fumaça produzida durante a queima são informações importantes sobre a segurança dos compósitos, especialmente em aplicações em ambientes fechados.

Também seria interessante explorar o comportamento dos compósitos em termos de suas propriedades térmicas a longo prazo. Isso envolveria avaliar a durabilidade e a estabilidade térmica dos materiais sob a exposição prolongada ao calor. Além disso, é relevante investigar a compatibilização de fases entre a matriz polimérica e os aditivos retardantes de chama. A utilização de agentes compatibilizantes pode aprimorar a dispersão dos aditivos na matriz, resultando em uma maior eficiência dos compósitos. Ainda, a exploração de diferentes métodos de processamento, como a extrusão em dupla rosca seguida de moldagem por injeção, pode também favorecer a homogeneização dos componentes na matriz polimérica, contribuindo para a melhoria das propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho destaca a relevância do desenvolvimento de materiais mais seguros e ambientalmente sustentáveis. A substituição de retardantes de chama halogenados por alternativas menos tóxicas é essencial para reduzir os riscos à saúde e ao meio ambiente, sem comprometer a eficácia na proteção contra incêndios. A tragédia da Boate Kiss em 2013, evidenciou a necessidade urgente de utilizar materiais com maior resistência ao fogo em edificações e ambientes públicos. O uso de compósitos de alta eficiência como retardante de chama poderia reduzir significativamente o risco de propagação do fogo, minimizando o número de vítimas em casos de incêndio. Assim, a busca por soluções mais seguras e sustentáveis não só reflete uma responsabilidade ambiental, mas também uma questão de segurança pública.

Continuar explorando novas formulações e técnicas de processamento para compósitos retardantes de chama sem halogênios é essencial para atender às exigências de regulamentações e promover a prevenção de acidentes de grande magnitude em diversas aplicações industriais. Os resultados obtidos sugerem que os compósitos desenvolvidos não só atendem aos requisitos de classificação V2 conforme a UL-94, mas também oferecem características mecânicas ajustáveis que podem ser otimizadas para diferentes aplicações. Dessa forma, esses compósitos têm potencial para aplicação como materiais retardantes de chama, apresentando uma abordagem promissora para atender às demandas por materiais mais seguros, eficazes e livres de halogênios.

REFERÊNCIAS

American National Standards Institute. Underwriters' Laboratories. **Standard for tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances**. 2001.

ANTOUN, Karina et al. Renewable phosphorous-based flame retardant for lignocellulosic fibers. **Industrial Crops and Products**, [S.L.], v. 186, p. 115265, 2022. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115265.

ARO, Thomas; FATEHI, Pedram. Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin. **Chemsuschem**, [S.L.], v. 10, n. 9, p. 1861-1877, 2017. DOI: 10.1002/cssc.201700082.

ARVAND, Majid et al. Facile one-pot electrochemical synthesis of zirconium oxide decorated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite for the electrocatalytic oxidation and detection of progesterone. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 281, p. 157-167, 2019. DOI: 10.1016/j.snb.2018.10.084.

ASTM. **D3878**: Standard terminology for composite materials. 2016. DOI: 10.1520/D3878-16

BAR M. et al. Flame Retardant Polymer Composites. **Fibers and Polymers** v. 16, n. 4, 705-717. India, 2015.

BLEYKHER, G. et al. Peculiarities of metal coatings deposition using magnetron sputtering systems with hot and evaporative targets. **Journal of Physics**, [S.L.], v. 1115, p. 32065, 2018. DOI: 10.1088/1742-6596/1115/3/032065.

CAETANO, J. L. M., Plásticos. Disponível em: http://ctborracha.com/?page_id=877. Acesso em: 12 mai. 2023.

CAMINO, B. et al. The chemical kinetics of the polymer combustion allows for inherent fire retardant synergism. **Polymer Degradation and Stability**, [S.L.], v. 160, p. 142-147, 2019. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.018.

CAVDAR, A. et al. Ammonium zeolite and ammonium phosphate applied as fire retardants for microcrystalline cellulose filled thermoplastic composites. **Fire Safety Journal**, [S.L.], v. 107, p. 202-209, 2019. DOI: 10.1016/j.firesaf.2018.11.008.

CHEN, Xiaoyan et al. Low-temperature constructing N-doped graphite-like mesoporous structure biochar from furfural residue with urea for removal of chlortetracycline from wastewater and hydrothermal catalytic degradation mechanism. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 600, p. 124873, 2020. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.124873.

CHEN, Yishen et al. N -alkoxyamine-containing macromolecular intumescent flame-retardant-decorated ZrP nanosheet and their synergism in flame-retarding polypropylene. **Polymers for Advanced Technologies**, [S.L.], v. 32, n. 9, p. 3804-3816, 2021. DOI: 10.1002/pat.5402.

CILIZ, N. et al. Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene. **Waste Management**, [S.L.], v. 24, p. 173–181, 2004.

DADSETAN, Mahrokh et al. Incorporation of phosphate group modulates bone cell attachment and differentiation on oligo(polyethylene glycol) fumarate hydrogel. **Acta Biomaterialia**, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 1430-1439, 2012. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.12.031.

DANNER, T. et al. Phase changes during the early hydration of Portland cement with Calciumsulfonates. **Cement and Concrete Research**, [S.L.], p. 50-60, 2015. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.12.004.

DANG, B. et al. Effect of nano-zirconium oxide modification on flame retardancy of lignocellulose composite. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 187, 2022. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115384.

DAS, M. P; KUMAR, S. An approach to low-density polyethylene biodegradation by *Bacillus amyloliquefaciens*. **Biotech**, [S.L.], v. 5, p. 81-86, 2015.

DONG, Yanmao et al. Flame retardancy and mechanical properties of ferrum ammonium phosphate–halloysite/epoxy polymer nanocomposites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 132, n. 13, 2014. DOI: 10.1002/app.41681.

DOWLING, Norman. **Comportamento Mecânico dos Materiais: Análise da Engenharia aplicada a deformação, fatura e fadiga**. 4ª ed. Virginia: Elsevier, 2018. 50 p. *E-book*. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788595153493/>. Acesso em: 02 mai. 2023.

FAGER, Hanna. **Growth and Characterization of Amorphous Multicomponent Nitride Thin Films**. Studies in Science and Technology Dissertation, Linköping, n. 1595, p. 2-110, 2014.

FISCHER, Jacob et al. Identifying optimal dispersant aids for flame retardant additives in tetramethyl cyclobutanediol-based copolyesters. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 139, n. 34, 2022. DOI: 10.1002/app.52811.

GALLO, Jorge B. et al. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 23-38, 1998. DOI: 10.1590/s0104-14281998000100005.

GAO, Yu-Yang et al. A novel bio-based flame retardant for polypropylene from phytic acid. **Polymer Degradation and Stability**, [S.L.], v. 161, p. 298-308, 2019. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.02.005.

GRAY, Theodore. **Os Elementos: uma exploração visual dos átomos conhecidos no universo**. 1ª ed. São Paulo: Blucher, 2011. 101 p.

GUDMUNDSSON, J T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, [S.L.], v. 29, n. 11, p. 113001, 2020. DOI: 10.1088/1361-6595/abb7bd.

- HE, Hai-Ling et al. Interfacial Engineering of Polymer Blend with Janus Particle as Compatibilizer. **Chinese Journal Of Polymer Science**, [S.L.], v. 41, n. 4, p. 500-515, 2022. DOI: 10.1007/s10118-022-2878-y.
- HEINZ, Michael et al. Halogen-free flame-retardant cable compounds: Influence of magnesium di-hydroxide filler and coupling agent on EVA / LLDPE blend system morphology. **Polymer Engineering & Science**, [S.L.], v. 62, n. 2, p. 461-471, 2021. DOI: 10.1002/pen.25858.
- HU, Chi et al. In-situ investigation of temperature evolution of drippings via an optimized UL-94 instrumentation: application to flame retarded polybutylene succinate. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 155, p. 145-152, 2018. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.015.
- HUANG, Caoxing et al. Preparation of Lignosulfonates from Biorefinery Lignins by Sulfomethylation and their Application as a water reducer for concrete. **Polymers**, [S.L.], v. 10, n. 8, p. 841, 2018. DOI: 10.3390/polym10080841.
- IHS consulting. **World consumption of flame retardants by type**. 2020. Disponível em: wileyonlinelibrary.com. Acesso em: 15/08/2023.
- JIA, Lishan et al. Removal of SO₂ at low temperature using dead Bacillus licheniformis. **Fuel**, [S.L.], v. 89, n. 3, p. 672-676, 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.08.033.
- KAWASAKI, Hiroharu et al. Preparation of Sn doped SiO₂ thin films by magnetron sputtering deposition using metal and metal-oxide powder targets. **Japanese Journal of Applied Physics**, [S.L.], v. 58, 2018. DOI: 10.7567/1347-4065/aea67.
- KHANAL, Santosh et al. Effects of α -zirconium phosphate and zirconium organophosphonate on the thermal, mechanical and flame retardant properties of intumescent flame retardant high density polyethylene composites. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 10, n. 51, p. 30990-31002, 2020. DOI: 10.1039/d0ra04929h.
- LEE, Sun-Young et al. Creep behavior and manufacturing parameters of wood flour filled polypropylene composites. **Composite Structures**, [S.L.], v. 65, n. 3-4, p. 459-469, 2004. DOI: 10.1016/j.compstruct.2003.12.007.
- LI, Ping et al. Novel and eco-friendly flame-retardant cotton fabrics with lignosulfonate and chitosan through LbL: Flame retardancy, smoke suppression and flame-retardant mechanism. **Polymer Degradation and Stability**, [S.L.], v. 181, p. 109302, 2020. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109302.
- LI, X. et al. Toward energy-efficient physical vapor deposition: routes for replacing substrate heating during magnetron sputter deposition by employing metal ion irradiation. **Surface and Coatings Technology**, [S.L.], v. 415, p. 127120, 2021. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127120.
- LIU, Xue-Qi et al. Synthesis of functionalized α -zirconium phosphate modified with intumescent flame retardant and its application in poly(lactic acid). **Polymer Degradation**

And Stability, [S.L.], v. 98, n. 9, p. 1731-1737, 2013. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.001.

LU, J. et al. Flammability properties of intumescent vinyl acetate–ethylene copolymer emulsion including natural carbonization agent. **Polymer**, [S.L.], v. 245, p. 124709, 2023. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124709.

LU, Yonghua et al. Guangxian. Synthesis and application of a novel high durable cotton flame retardant rich in P N covalent bonds and ammonium phosphate groups. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 454, p. 140422, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140422.

MADYARATRI, Elvara et al. Recent Advances in the development of fire-resistant biocomposites—A review. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 3, p. 362, 2022. DOI: 10.3390/polym14030362.

MALDHURE, Atul et al. Effect of modifications of lignin on thermal, structural, and mechanical properties of polypropylene/modified lignin blends. **Journal Of Thermoplastic Composite Materials**, [S.L.], v. 30, n. 5, p. 625-645, 2017. DOI: 10.1177/0892705715610402.

MATHAKARI, N. L. et al. Co-60 gamma radiation assisted diffusion of iodine in polypropylene. **Nuclear Instruments And Methods In Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [S.L.], v. 268, n. 17-18, p. 2750-2757, 2010. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.06.042.

MARTY, Julio et al. A Finite Element Model for the Simulation of the UL-94 Burning Test. **CrossMark**, [S.L.], n. 54, p. 1783-1805, 2018. DOI: 10.1007/s10694-018-0769-0

MENTES, Dóra et al. Combustion behaviour of plastic waste – A case study of PP, HDPE, PET, and mixed PES-EL. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 402, p. 136850, 2023. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136850.

METAL PROPERTIES. **Zircônio - propriedades: preço, aplicações e produção**. 2019. Disponível em: <https://material-properties.org/pt-br/zirconio-propriedades-preco-aplicacoes-producao/>. Acesso em: 29 abr. 2024.

MOON, C. et al. Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. **Experimental Thermal And Fluid Science**, [S.L.] v. 47, p. 232-240, 2013. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2013.01.019.

MUSL, Oliver et al. Mapping of the Hydrophobic Composition of Lignosulfonates. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 49, p. 16786-16795, 2021. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c06469.

Nações Unidas Brasil. **Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. 2024. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 05/03/2024.

NUNES, Edilene de Cássia Dutra; SANTOS, Leandro José dos. **Termoplásticos - Estruturas, Propriedades e Aplicações**. 1ª. ed. São Paulo: Érica, 2015. 168 p. *E-book*.

Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520551/>. Acesso em: 10 mai. 2023.

OKHLOPKOVA, T. A. et al. Technology of liquid-phase compounding of ultra-high-molecular-weight polyethylene with nanoparticles of inorganic compounds under the action of ultrasonic vibrations. **Russian Journal Of Applied Chemistry**, [S.L.], v. 89, n. 9, p. 1469-1476, 2016. DOI: 10.1134/s1070427216090135.

PARIT, A. Screening and Isolation of Polypropylene Degrading Fungi from Waste Dumping Site, Kolhapur, India. **Nature Environment And Pollution Technology**, [S.L.], v. 22, n. 3, p. 1599-1605, 2023. DOI: 10.46488/nept.2023.v22i03.046.

PAWELEC W. **New families of highly efficient, halogen-free flame retardants for polypropylene (PP)**. 2014. 90 f. Doctorate degree - Abo Akademi University, Finlândia, 2014.

PETRUS, José Carlos Cunha; TESSARO, Isabel Cristina. **Processos de separação com membranas**. In: TADINI, Carmem Cecilia et al. Operações Unitárias na Indústria de Alimentos. Rio de Janeiro: LTC, 2019. P. 251-300.

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, 2016. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2016.01.015.

PROTÁSSIO, Paula et al. Assessing Proximate Composition, Extractive Concentration, and Lignin Quality to Determine Appropriate Parameters for Selection of Superior Eucalyptus Firewood. **Bioenergy Research**, [S.L.], v. 12, p. 626–641, 2019. DOI: 10.1007/s12155-019-10004-x.

QIN, Wen. Improvement and Application of Zirconium Alloys. **Metals**, [S.L.], v. 8, n. 10, p. 794, 2018. DOI: 10.3390/met8100794.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M. A. **Aditivação de Termoplásticos**. 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2013.

RASLAN, Heba A.; AWAD, Eman H. Physico–mechanical and thermal stability of wood flour / waste polypropylene nanocomposites: Impact of flame retardant fillers and gamma irradiation. **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 79, n. 2, p. 1133-1149, 2021. DOI: 10.1007/s00289-021-03562-8.

ROSA, Cristian da Costa; SANTOS, Valério Freitas dos. **Supervisor de processo de transformação de plástico por injeção**. São Leopoldo, RS: SENAI, 2016. 325 p.

SANTOS, Tiago Gomes dos, et al. Estudo cinético da degradação térmica e catalítica de polipropileno sob catalisadores mesoporosos tipo AIMCM-48. **Scientia Plena**, [S.L.], v. 17, n. 9, 2021. DOI: 10.14808/sci.plena.2021.094201.

SAW, Lip Teng et al. The thermal-mechanical degradation of mineral-filled polypropylene-ethylene copolymer composites during extrusion process. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 42, n. 1, p. 83-97, 2020. Wiley. DOI: 10.1002/pc.25809.

- SCHNEIDER, Mariane et al. Assessment of Morphological, Physical, Thermal, and Thermal Conductivity Properties of Polypropylene/Lignosulfonate Blends. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 3, p. 543, 2021. DOI: 10.3390/ma14030543.
- SHUMOV, I. D. et al. Magnetron sputtering deposition of ultra-thin metal coatings for the visualization of protein-containing objects of nanometer size by electron microscopy. **Journal of Physics**, [S.L.], v. 1058, p. 12048, 2018. DOI: 10.1088/1742-6596/1058/1/012048.
- SILVA, F. et al. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. **Cerâmica**, [S.L.], v. 63, n. 367, p. 402-412, 2017. DOI: 10.1590/0366-69132017633672067.
- SINGH, Akash et al. Influence of nitrogen flow rate on microstructural and nanomechanical properties of Zr–N thin films prepared by pulsed DC magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 280, p. 117-123, 2013. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.04.107.
- SNEGIREV, A. Yu. et al. Pyrolysis and combustion of polymer mixtures: Exploring additivity of the heat release rate. **Polymer Degradation and Stability**, [S.L.], v. 161, p. 245-259, 2019. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.037.
- SYKAM, Kesavarao et al. 1,2, 3-Triazole rich polymers for flame retardant application: a review. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 139, n. 32, 2022. DOI: 10.1002/app.52771.
- TANG, Wei et al. Synergistic Charring Flame-Retardant Behavior of Polyimide and Melamine Polyphosphate in Glass Fiber-Reinforced Polyamide 66. **Polymers**, [S.L.], v. 11, n. 11, p. 1851, 2019. DOI: 10.3390/polym11111851.
- TENG, Xin et al. Preparation of Functionalized Magnetic Polystyrene Microspheres and Their Application in Food Safety Detection. **Polymers**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 77, 2023. DOI: 10.3390/polym15010077.
- THEERTHAGIRI, J. et al. Synthesis of hierarchical structured rare earth metal-doped Co₃O₄ by polymer combustion method for high performance electrochemical supercapacitor electrode materials. **Ionics**, [S.L.], v. 26, n. 4, p. 2051-2061, 2019. DOI: 10.1007/s11581-019-03330-9.
- TRADING ECONOMICS. **Titânio - contrato futuro**: preços. 2024. Disponível em: <https://pt.tradingeconomics.com/commodity/titanium>. Acesso em: 29 abr. 2024.
- VAHIDI, Ghazal et al. Advancements in traditional and nanosized flame retardants for polymers — A review. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 138, n. 12, p. 50050, 2020. DOI: 10.1002/app.50050.
- VALLE, M. et al. Degradation of polyolefins using zeolitic catalysts. **Polymers: Science and Technology**, [S.L.], v. 14, p. 17-21, 2004.

VALLEJOS, María et al. Behavior of the Flexural Strength of Hemp/Polypropylene Composites: evaluation of the intrinsic flexural strength of untreated hemp strands. **Polymers**, [S.L.], v. 15, n. 2, p. 371, 2023. DOI: 10.3390/polym15020371.

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, 2004.

WANG, Fei. Et al. Effect of the maleation of lignosulfonate on the mechanical and thermal properties of lignosulfonate/poly(ϵ -caprolactone) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 5, p. 133, 2015. DOI:10.1002/app.42925.

WANG, Jiangbo. A novel phosphorus / silicon-containing flame retardant - functionalized graphene nanocomposite: preparation, characterization and flame retardancy. **Russian Journal of Applied Chemistry**, [S.L.], v. 93, n. 12, p. 1931-1939, 2020. DOI: 10.1134/s1070427220120162.

WANG, Lei et al. Novel hierarchical carbon microspheres@layered double hydroxides@copper lignosulfonate architecture for polypropylene with enhanced flame retardant and mechanical performances. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 235, p. 123-726, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123726.

WANG, Meiting et al. Bio-based flame retardants to polymers: A review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 132-155, 2022. DOI: 10.1016/j.aiepr.2022.07.003.

WANG, X. et al. A Study on the Performance of Intumescent Flame-retarded Polypropylene with Nano-ZrO₂. **Journal Of Fire Sciences**, [S.L.], v. 29, n. 3, p. 227-242, 2010. DOI: 10.1177/0734904110388923.

WU, Yijing et al. Magnetron sputtering method for the preparation of Cu-ZrB₂ composite film and their optical properties. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 983, p. 173850, 2024. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.173850.

XIA, Long et al. An effective multi-hydroxy-containing ammonium phosphate towards flame-retarding poly(lactic acid): flame retardance, thermal and pyrolysis behaviors. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.L.], v. 134, p. 265-273, 2018. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.06.016.

XIANG-GUO, L. et al. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 441, p. 79-83, 2006. DOI: 10.1016/j.tca.2005.11.044.

XU, L. et al. Effect of red Phosphorus Masterbatch on Flame retardancy and thermal Stability of Polypropylene/thermoplastic Polyurethane Blends. **Polymers & Polymer Composites** [S.L.], v. 23, n. 2, 2014.

XU, L. et al. Production of nuclear grade zirconium: A review. **Journal of Nuclear Materials**, [S.L.], v. 466, p. 21-28, 2015. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.07.010.

XU, Lingfeng et al. Intumescent flame retardant of polypropylene system with enhanced thermal properties and flame retardancy based on α -zirconium phosphate composite particles. **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 75, n. 6, p. 2707-2727, 2017. DOI: 10.1007/s00289-017-2177-x.

YAN, Mingfang et al. Chitosan cross-linked graphene oxide/lignosulfonate composite aerogel for enhanced adsorption of methylene blue in water. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 136, p. 927-935, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.06.144.

YU, Senlong et al. The synergistic effect of organic phosphorous/ α -zirconium phosphate on flame-retardant poly (lactic acid) fiber. **Fibers and Polymers**, [S.L.], v. 19, n. 4, p. 812-820, 2018. DOI: 10.1007/s12221-018-7828-5.

YUSSUF, Abdirahman A. et al. The influence of flame retardant filler on the mechanical, thermal, rheological and flame retardancy properties of silane crosslinked linear low density polyethylene / low density polyethylene blend nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 139, n. 26, p. 1-16, 2022. DOI: 10.1002/app.52447.

ZHAN, Jianghu et al. Flame-retardant, thermal and mechanical properties of PLA / ramie fiber composites. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 43, n. 7, p. 4244-4254, 2022. DOI: 10.1002/pc.26685.

ZHANG, Rui et al. Modification of lignin and its application as char agent in intumescent flame-retardant poly(lactic acid). **Polymer Engineering & Science**, [S.L.], v. 52, n. 12, p. 2620-2626, 2012. DOI: 10.1002/pen.23214.

ZHANG, Zhen Xiu et al. Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood–fiber composites. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 43, n. 2, p. 150-158, 2012. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.06.020.

ZHANG, Zhihao et al. Green and Facile Fabrication of α -Zirconium Phosphate-Based Core – Multishell Nanoparticles for enhancing fire retardant performance of poly (vinyl alcohol). **Acs Applied Nano Materials**, [S.L.], v. 3, n. 9, p. 8708-8718, 2020. DOI: 10.1021/acsanm.0c01531.

ZHOU, Shenghui et al. Zirconium–lignosulfonate polyphenolic polymer for highly efficient hydrogen transfer of biomass-derived oxygenates under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 248, p. 31-43, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.02.011.

ZUKOWSKI, Witold et al. Combustion dynamics of polymer wastes in a bubbling fluidized bed. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 320, p. 128807, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.12880.