

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II – ENQ0271**

**ANDREZZA PIROLI TONELLO**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE RETARDANTES DE CHAMA NÃO HALOGENADOS NAS  
PROPRIEDADES DE FLAMABILIDADE DO POLIPROPILENO**

**CAXIAS DO SUL**

**2019**

**ANDREZZA PIROLI TONELLO**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE RETARDANTES DE CHAMA NÃO HALOGENADOS NAS  
PROPRIEDADES DE FLAMABILIDADE DO POLIPROPILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso II  
apresentado como requisito para obtenção da  
aprovação na disciplina de Trabalho de  
Conclusão de Curso II do curso de  
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto

Coordenação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jadna  
Catafesta.

**CAXIAS DO SUL**

**2019**

**ANDREZZA PIROLI TONELLO**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE RETARDANTES DE CHAMA NÃO HALOGENADOS NAS  
PROPRIEDADES DE FLAMABILIDADE DO POLIPROPILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso II  
apresentado como requisito para obtenção da  
aprovação na disciplina de Trabalho de  
Conclusão de Curso II do curso de  
Engenharia Química.

Aprovada em 14 de Novembro de 2019.

---

Prof. Dr. Matheus Poletto  
Universidade de Caxias do Sul - UCS

**Banca Examinadora:**

---

Prof. MSc. Tomás Augusto Polidoro  
Universidade de Caxias do Sul - UCS

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Venina dos Santos  
Universidade de Caxias do Sul - UCS

## RESUMO

Incêndios são grandes causadores de danos a propriedades. Com a difusão da aplicação de materiais poliméricos pela indústria e tendo em vista a elevada flamabilidade destes materiais é necessário que sejam realizados estudos aprofundados por formas de diminuir a flamabilidade dos polímeros. Outra preocupação está relacionada com a utilização de compostos halogenados como retardantes de chama. Esses compostos apresentam características que podem ser nocivas à saúde e ao bem-estar dos seres humanos. Este trabalho busca desenvolver placas de polipropileno com adição de diferentes retardantes de chamas não halogenados. Os retardantes de chama escolhidos para este fim foram polifosfato de amônio (APP), mica muscovita e dióxido de titânio. A quantidade de retardante de chama adicionado ao PP foi de 30 % em massa. A preparação das blendas foi realizada utilizando um reômetro de torque, seguido de moldagem por compressão a fim de moldar as placas. A caracterização do material foi realizada através da determinação da massa específica, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, teste de reação ao fogo e de condutividade térmica. As massas específicas encontradas foram de 0,939, 1,134 e 1,167 g.cm<sup>-3</sup> para o PP/APP, PP/TiO<sub>2</sub> e PP/Mica, respectivamente. A análise termogravimétrica apontou aumento na temperatura de degradação térmica das amostras quando comparadas ao PP puro e verificou-se que a quantidade de cinzas para as amostras com adição de Mica e TiO<sub>2</sub> são condizentes com a quantidade adicionada destes materiais levando em consideração o fato destes aditivos serem inorgânicos. Com base na análise morfológica foi possível verificar a homogeneidade das placas e a boa dispersão das partículas dos diferentes retardantes de chama. Quanto ao teste de reação ao fogo nenhuma das amostras alcançou a classificação da norma UL-94, porém observou-se a formação de *char* na superfície das placas de PP/TiO<sub>2</sub>. Quanto a condutividade térmica das placas, os aditivos não alteraram significativamente a condutividade térmica do material quando comparado ao PP puro, sendo possível a aplicação destes materiais como isolantes térmicos. Os resultados obtidos a partir deste trabalho apontam a possibilidade de utilização do TiO<sub>2</sub> como aditivo junto a outros retardantes de chama devido a sua característica de formação de *char*.

**Palavras-chave:** Polipropileno, retardantes de chama, polifosfato de amônio, mica muscovita, dióxido de titânio.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA REPRESENTANDO O TRIÂNGULO DO FOGO .....	13
FIGURA 2 – ETAPAS DA COMBUSTÃO DE POLÍMEROS.....	14
FIGURA 3 - SISTEMA UTILIZADO NOS ENSAIOS DE REAÇÃO AO FOGO .....	17
FIGURA 4 – QUEIMA DE PLACAS COM E SEM RETARDANTES DE CHAMA.....	20
FIGURA 5 - ESTRUTURA DAS MOLÉCULAS DOS RETARDANTES DE CHAMAS. ...	25
FIGURA 6 - FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS ..	31
FIGURA 7 - APARATO PARA O TESTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA .....	34
FIGURA 8 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO PP/FR .....	36
FIGURA 9 - MICROGRAFIAS (MEV-FEG) DO PP .....	38
FIGURA 10 - MICROGRAFIAS (MEV-FEG) PLACA DE PP/APP .....	39
FIGURA 11 - MICROGRAFIAS (MEV-FEG) PLACA DE PP/MICA .....	40
FIGURA 12 - MICROGRAFIAS (MEV-FEG) PLACA DE PP/TIO <sub>2</sub> .....	41
FIGURA 13 - FORMAÇÃO DE CHAR NA AMOSTRA DE PP/TIO <sub>2</sub> .....	43

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO DA REAÇÃO AO FOGO.....	17
TABELA 2 - MASSA ESPECÍFICA DO PP E DAS PLACAS COM ADIÇÃO DE RETARDANTES DE CHAMA.....	35
TABELA 3 - DADOS OBTIDOS A PARTIR DE ANÁLISES TÉRMICAS: TEMPERATURA DE 3 % DE PERDA DE MASSA (PD); TEMPERATURAS DE PICO 1 E 2 E TEOR DE CINZAS A 800 °C.....	37
TABELA 4 - REAÇÃO AO FOGO DAS AMOSTRAS .....	42
TABELA 5 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA DAS PLACAS DE PP/FR.....	44
TABELA 6 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA EXPERIMENTAL E TEÓRICA.....	45

## LISTA DE ABEVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AO	Óxido de antimônio
APP	Polifosfato de amônia
ATH	Alumina trihidratada
BRF	Retardantes de chama bromados
CA	Casca de arroz
CCT	Cone calorímetro
CO	Monóxido de carbono
FR	Retardantes de chama (do inglês: <i>flame retardants</i> )
HDPE	Polietileno de alta densidade (do inglês: <i>high density polyethylene</i> )
IS-RPB	Reator de leito rotativo empacotado colisor de vapor
<i>k</i>	Condutividade térmica
KF	Kenaf ( <i>Hibiscus cannabinus</i> L., planta anual herbácea)
LOI	Limitação do índice de oxigênio (do inglês: <i>Limitation's Oxygen Index</i> )
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MH	Hidróxido de magnésio (do inglês: <i>Magnesium hydroxide</i> )
N	Nitrogênio
P	Fósforo
PER	Pentaeritritol
PP	Polipropileno
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês: <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
THEIC	Tris (2-hidroxietil) cianureto
UL	<i>Underwriters Laboratories</i>
ZB	Borato de zinco (do inglês: <i>zinc borate</i> )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	10
1.1	OBJETIVO GERAL	11
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	12
2.1	RETARDANTES DE CHAMA	12
<b>2.1.1</b>	<b>Combustão de materiais poliméricos</b>	13
<b>2.1.2</b>	<b>Características dos retardantes de chama em polímeros</b>	18
2.2	TIPOS DE RETARDANTES DE CHAMA	21
<b>2.2.1</b>	<b>Retardantes de chama inorgânicos</b>	21
<b>2.2.2</b>	<b>Retardantes de chama orgânicos não reativos</b>	22
<b>2.2.3</b>	<b>Retardantes de chama orgânicos reativos</b>	24
<b>2.2.4</b>	<b>Retardantes de chama utilizados no trabalho</b>	24
2.3	RETARDANTES DE CHAMA EM POLIPROPILENO	25
2.4	ESTADO DA ARTE	26
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	30
3.1	MATERIAIS	30
3.2	MÉTODOS	30
<b>3.2.1</b>	<b>Processamento</b>	31
3.2.1.1	Reômetro de torque	32
3.2.1.2	Moldagem por compressão	32
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização</b>	32
3.2.2.1	Massa específica	32
3.2.2.2	Análise termogravimétrica (tga)	33
3.2.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	33
3.2.2.4	Reação ao fogo	33
3.2.2.5	Condutividade térmica	33
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	35



4.1	MASSA ESPECÍFICA	35
4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	36
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	38
4.4	REAÇÃO AO FOGO	41
4.5	CONDUTIVIDADE TÉRMICA	43
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>49</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Incêndios são um dos maiores causadores de danos a propriedades. Em 2017 nos Estados Unidos o prejuízo calculado devido a incêndios foi de aproximadamente 23 bilhões de dólares (BEN EVARTS, 2018). Tragédias envolvendo incêndios ocorrem com frequência no dia a dia. No ano de 2018, o Brasil teve perdas incalculáveis com o incêndio do Museu Nacional do Brasil, o que levou a perda de duzentos anos de pesquisas e séculos de história.

A necessidade de proteger materiais contra incêndios tem sido estudada desde a antiguidade. Há relatos de que os egípcios utilizaram alume (sulfato de potássio e alumínio) para reduzir a flamabilidade da madeira (450 a.C.) e os romanos (200 a.C.) adicionaram vinagre ao alume com intuito de aprimorar seus efeitos retardantes. Os estudos progrediram desde então e a primeira patente de um tratamento retardante de chama foi emitida em 1735 (HINDERSINN, 1990).

Uma grande quantidade de produtos que são encontrados no dia-a-dia fazem uso de aditivos retardantes de chama, com o intuito de protegê-los da ação do fogo. Retardantes de chama convencionais possuem componentes como, por exemplo, o bromo, que apresenta características tóxicas e nocivas para o ser humano e para o meio ambiente (MARTINS, 2013). Estudos recentes revelam que, compostos bromados permanecem na natureza por tempo indeterminado, podendo ser encontrados na água e no solo (CRISTALE *et al.*, 2019; SKINNER, 2011). Além disso, estes retardantes de chama são considerados bioacumulativos e podem causar inúmeras doenças aos seres humanos e animais (ZHANG *et al.*, 2018).

Diante da grande preocupação com a utilização destes compostos, em 2006, a União Europeia criou a lei 1907/2006 visando a regulamentação, autorização e restrição de produtos químicos (REACH). Esta nova regulamentação busca restringir a utilização de produtos químicos que possam ser nocivos aos seres humanos. Com base neste critério, pode-se enquadrar alguns retardantes de chama bromados (EUROPEAN UNION, 2006).

O Brasil é signatário da Convenção de Estocolmo e se comprometeu a não comercializar certos produtos que contenham alguns retardantes de chama bromados

(BRF). Portanto, é de suma importância que este tema seja abordado, bem como sejam realizadas pesquisas sobre a substituição desses materiais por outros menos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente (PIERONI; LEONEL; FILLMANN, 2017).

Tendo em vista a vasta utilização de polímeros pela indústria e a crescente preocupação com o combate a incêndios, se faz necessário o estudo aprofundado por formas de diminuir a flamabilidade de polímeros. Outra preocupação está relacionada com a utilização de compostos halogenados como retardantes de chama. Esses compostos apresentam características que podem ser nocivas à saúde e ao bem-estar dos seres humanos. Portanto, este trabalho tem como intuito a busca de um retardante de chama eficiente e de baixa toxicidade quando comparado a retardantes de chama bromados.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver placas de polipropileno com a adição de polifostato de amônia, mica muscovita e dióxido de titânio.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Verificar se a massa específica do produto obtido viabiliza sua utilização na indústria.

Avaliar o efeito de diferentes retardantes de chama na condutividade térmica, na estabilidade térmica e na morfologia das placas de polipropileno.

Avaliar o comportamento dos diferentes retardantes de chamas não halogenados na flamabilidade de placas de polipropileno.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A palavra polímero tem sua origem no grego, onde *poli* significa muitos e *mero* significa unidade de repetição. Os polímeros são macromoléculas formadas por milhares de unidades de repetição conhecidas como *meros*, unidas por ligações covalentes. A produção de polímeros é feita a partir de monômeros, moléculas com apenas uma unidade de repetição (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

Segundo Rabello e De Paoli (2013) os polímeros, assim como a maior parte dos produtos orgânicos, podem entrar em combustão durante sua utilização. A combustão é uma reação química exotérmica que ocorre entre o combustível (substância) e o comburente (gás). Para que ocorra a combustão são necessários três elementos: fonte de calor, combustível e oxigênio. A retardância de chama fundamenta-se na eliminação ou redução de um destes elementos. Isso pode ser alcançado por meio de aditivos na composição dos polímeros.

### 2.1 RETARDANTES DE CHAMA

O termo retardante de chama deve ser entendido como o material (aditivo ou reativo) capaz de deter ou extinguir a propagação de chamas em um teste padrão de laboratório (WEIL; LEVCHIK, 2015). A maneira mais utilizada para adequar os polímeros existentes no mercado a diferentes aplicações é pela utilização de aditivos. A utilização de aditivos permite modificar as propriedades de um determinado material para que ele se enquadre em variados segmentos da indústria. De maneira geral os retardantes de chama são aditivos protetores que reduzem a flamabilidade dos polímeros ou retardam sua queima. (RABELLO; DE PAOLI, 2013)

O campo de retardantes de chama para polímeros é bastante complexo. Esta complexidade se deve a vasta gama de produtos encontrados no mercado e suas diversas aplicações. Os retardantes de chama possuem nove grandes categorias. São elas: compostos halogenados, compostos fosforados, sistemas protetores intumescentes, enchimentos minerais, silicones, óxidos inorgânicos, compostos borados,

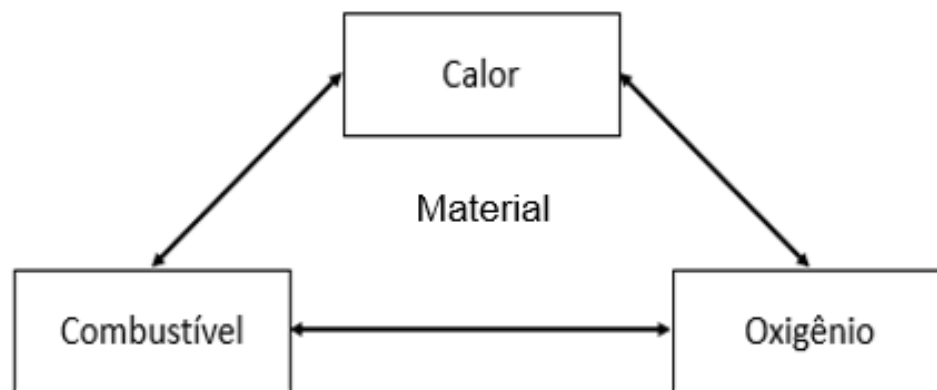
sistemas de nanocompósitos poliméricos e sistemas interfaciais de multicomponentes para gerar efeitos retardantes de chama (MORGAN; WILKIE, 2010).

Polímeros são materiais altamente inflamáveis, ou seja estes materiais possuem facilidade em queimar, tendo como consequência a combustão do mesmo. Para reduzir sua flamabilidade, é necessário que sejam realizadas pesquisas sobre a retardância de chama nestes materiais e que se busquem alternativas sustentáveis, mesmo este sendo um grande desafio (VISAKH, 2015).

### 2.1.1 Combustão de materiais poliméricos

A flamabilidade de um material não se trata de uma característica intrínseca como a densidade, ela depende da intensidade ao qual o material está sendo exposto (MORGAN; WILKIE, 2010; RABELLO; DE PAOLI, 2013). A Figura 1 apresenta a dependência das propriedades do material com o calor e o oxigênio.

Figura 1 - Esquema representando o triângulo do fogo



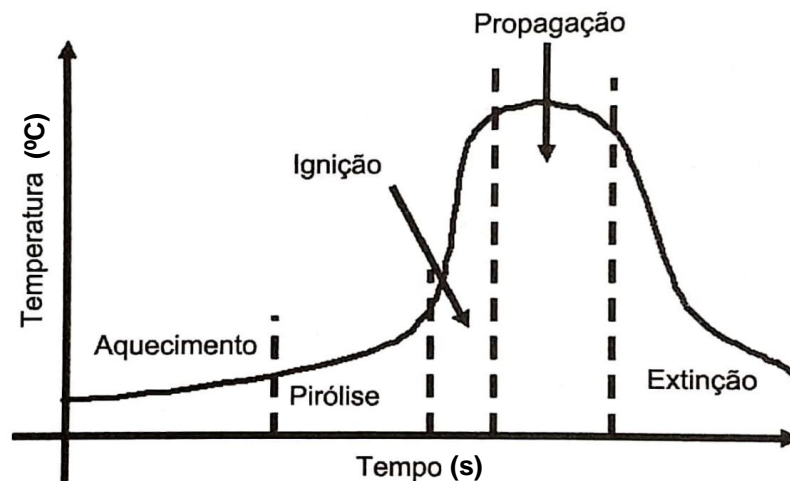
Fonte: Morgan e Wilkie (2010).

De forma geral, quando o fluxo de oxigênio aumenta, o aumento do fogo é favorecido. Entretanto, se houver muita ventilação o calor pode ser removido da chama, enquanto que calor adicional pode resultar em derretimento ou formação de *char* (sólido carbonoso), todos estes fatores resultam na diminuição da chama. Isso comprova que, sob diferentes condições um mesmo material pode apresentar resultados divergentes

(MORGAN; WILKIE, 2010). Por esta razão ainda existem grandes dificuldades neste campo de estudo.

O processo de combustão dos polímeros se divide em aquecimento do polímero, decomposição por pirólise, ignição, propagação e extinção. A Figura 2 apresenta as etapas deste processo em relação ao tempo e a temperatura.

Figura 2 – Etapas da combustão de polímeros



Fonte: Rabello e De Paoli (2013).

Segundo Rabello e De Paoli (2013) e Almeida e Souza (2015), o processo de combustão dos polímeros envolve cinco estágios. São eles:

- a) aquecimento do polímero: Neste estágio o polímero é aquecido e a velocidade de aquecimento do mesmo depende das características do material em questão e da intensidade da chama. Nesta etapa o termoplástico amolece ou funde e começa a fluir;
- b) decomposição por pirólise: Após o aquecimento, dá-se início o processo de pirólise, onde ocorre a decomposição térmica e consequente liberação de moléculas de baixa massa molar e radicais livres. Caso isso aconteça com velocidade suficiente, ocorre a formação de gases combustíveis e não combustíveis. É importante enfatizar que nesta etapa não acontece a combustão, apenas a degradação térmica;

- c) ignição: Caso a proporção de gases inflamáveis for suficiente há possibilidade de acontecer a ignição e a combustão do produto. O ponto de ignição ou combustão está diretamente ligado ao tipo de polímero podendo, portanto, variar de material para material;
- d) propagação: Durante esta etapa a combustão se torna contínua dependendo da quantidade de gás combustível disponível. Se ocorrer uma diminuição significativa da quantidade de matéria-prima para a queima, a quantidade de gases irá diminuir e conseqüentemente poderá afetar a propagação da chama;
- e) extinção: Devido a propagação da chama a disponibilidade de material combustível diminui e/ou o oxigênio diminui, até que o calor gerado pelas reações químicas não seja suficiente para manter a temperatura elevada do material. Nesta etapa acontece a extinção da chama. A extinção pode ocorrer por três fatores: redução brusca da temperatura, esgotamento do material combustível ou esgotamento de oxigênio.

Os autores destacam ainda que as características de um polímero em combustão dependem de sua composição química. Assim, estas características são utilizadas como critério de identificação de diferentes polímeros.

Os materiais poliméricos aditivados com retardantes de chama podem ser testados quanto a sua flamabilidade. A norma UL94 do *Underwriters Laboratories* (UL) está entre as normas mais utilizadas e mais aceitas para medir parâmetros de flamabilidade e comportamento de materiais poliméricos perante o fogo. Esta norma divide-se em dois ensaios para verificar a flamabilidade em diferentes situações, a UL94-V onde a peça queima na posição vertical e UL94-H onde a queima ocorre na posição horizontal da peça e com a face voltada para a chama. A UL94-V se trata do critério mais exigente da norma, tendo em vista que a amostra fica mais exposta a chama (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009). Este método auxilia na determinação da velocidade de queima de materiais aditivados com retardantes de chamas ou com características de flamabilidade inerentes a sua estrutura original.

A norma UL94 apresenta os testes a serem conduzidos em um material com determinadas condições e fornece informações quando comparado com as

características de queima de diferentes materiais. A norma avalia ainda as características da queima de um material polimérico antes ou durante seu uso. É importante destacar que os resultados obtidos com este teste podem não ser os mesmos que os observados em condições reais, ele se trata apenas de uma forma de avaliar as características do material.

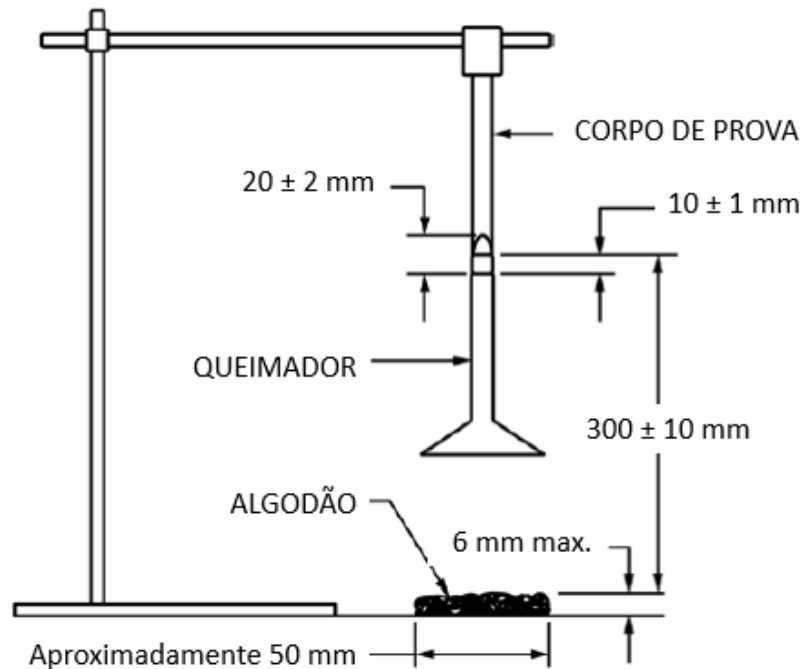
A avaliação de risco de incêndio segundo esta norma, deve levar em conta fatores como o combustível, intensidade da chama (taxa de liberação de calor), produtos da combustão e fatores ambientais como a intensidade da fonte, orientação do material exposto e as condições de ventilação. As medidas feitas por este procedimento podem sofrer interferência de fatores como densidade, cor e espessura do espécime. Os materiais podem ser testados quanto à sua flamabilidade, as normas mais utilizadas para isto são a UL94 e a ASTM D3801-10.

Segundo a norma UL94 (2006), devem ser preparados 5 corpos de prova do material de interesse para que os mesmos sejam submetidos ao teste, e com os dados coletados a partir disso é possível obter a classificação deste material. De modo geral, para o ensaio UL94-V o corpo de prova deverá ser posicionado verticalmente e o bico de Bunsen em ângulo de 45°. Fibras de algodão deve ser posicionada abaixo do corpo de prova, quando a chama for iniciada 1/3 da mesma deve permanecer sobre o corpo de prova, quando a chama toca o corpo de prova marca-se o tempo com auxílio de um cronometro.

A Figura 3 apresenta o esquema de como os testes de flamabilidade são realizados referente a norma ASTM D3801-10, porém como citado anteriormente a posição do queimador necessita de um ângulo de 45° para que o teste seja válido.



Figura 3 - Sistema utilizado nos ensaios de reação ao fogo



Fonte: ASTM D3801-10 (2010).

De acordo com a norma UL94, a classificação dos materiais quanto a sua flamabilidade pode ser UL94-V0, UL94-V1, UL94-V2. A Tabela 1, apresenta os parâmetros que devem ser levados em consideração durante os testes de classificação.

Tabela 1 - Critérios de classificação da reação ao fogo

COMPORTAMENTO AO FOGO	CLASSIFICAÇÃO UL94-V		
	V0	V1	V2
Tempo de Queima ( $t_1^* + t_2^{**}$ ), Por Amostra	Até 10 s	Até 30 s	Até 30 s
Tempo de Queima ( $t_1^* + t_2^{**}$ ), Soma das 5 Amostras	Até 50 s	Até 150 s	Até 150 s
A Amostra em Queima Pode Gotejar?	Não	Sim	Sim
O Gotejamento Pode Queimar o Algodão?	Não	Não	Sim

\* $t_1$ : tempo de queima da amostra após a 1ª exposição da amostra à chama por 10 segundos;

\*\* $t_2$ : tempo de queima da amostra após a 2ª exposição da amostra à chama por 10 segundos.

Fonte: *Underwriters Laboratories*, UL 94 (2006).

Por fim, deve-se citar a forma de classificação UL94-HB, é um método diferenciado, onde posiciona-se o corpo de prova de forma horizontal. São medidos, o

tempo e a extensão da chama. Demarca-se 25 mm da extremidade da amostra e o mesmo é exposto a chama. Após queimar 25 mm, cronometra-se o tempo de queima de 75 mm ou até a extinção da chama.

### **2.1.2 Características dos retardantes de chama em polímeros**

A utilização de aditivos retardantes de chamas em polímeros reduz a propagação do processo de combustão depois da ignição, sendo possível extinguir a chama e suprimir a fumaça gerada pela queima. As normas de segurança tem se tornado cada vez mais exigentes em algumas aplicações, com isso, a elevada flamabilidade dos polímeros limita sua utilização (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

Aditivos retardantes de chama tem sua principal aplicação na construção civil, indústria aeronáutica, eletrodomésticos e utilidades domésticas e fibras têxteis. Cada uma das aplicações destes compostos requer uma reação adequada, porém é importante ressaltar que a eficiência dos retardantes de chama se deve a intensidade da chama e o período de exposição do material. Mesmo o mais eficiente retardante de chama não é capaz de resistir a chamas intensas e duradouras (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

Os retardantes de chama podem interagir com o material para suprimir as chamas tanto de forma física, quanto de forma química (ALMEIDA; SOUZA, 2015; MORGAN; WILKIE, 2010).

A ação física pode suprimir as chamas através de resfriamento, por formação de uma camada protetora e por diluição. O resfriamento se trata de reações endotérmicas que farão a temperatura do substrato diminuir até que a mesma não seja suficiente para a ocorrência da pirólise. A formação de uma camada protetora ocorre através de uma barreira formada pela não combustão do aditivo, esta camada isolante poderá ser sólida ou gasosa, também inibindo a pirólise. Nos mecanismos de diluição há a incorporação de aditivos que liberam gases inertes quando decompostos, provocando a diluição dos combustíveis nas fases sólida e gasosa (ALMEIDA; SOUZA, 2015; MORGAN; WILKIE, 2010).

A ação química dos retardantes de chama pode reagir com a fase gás ou com a fase sólida. As reações na fase gás interrompem a ação dos radicais livres na combustão

por meio da interrupção dos fenômenos exotérmicos. Há controvérsias quanto a interferir nas reações da fase gasosa, pois as mudanças podem aumentar a toxicidade dos gases durante a redução da chama, que pode ocorrer a liberação de monóxido de carbono (CO). Com as reações na fase sólida, os retardantes de chama agem na aceleração da fragmentação do polímero formando *char* ou na formação de uma camada protetora intumescente, onde ambos podem extinguir as chamas (ALMEIDA; SOUZA, 2015; MORGAN; WILKIE, 2010).

A utilização de retardantes de chama bromados pode comprometer as propriedades mecânicas do polipropileno, tais como a resistência a tração, flexão e resistência ao impacto. Uma alternativa para que as características do material não sejam comprometidas é a adição de um agente compatibilizante. O agente compatibilizante ao ser utilizado juntamente com o retardante de chama não permite alterações nas propriedades mecânicas do polipropileno aditivado. Testes são aconselhados, afim de compreender o comportamento mecânico do polipropileno junto à retardantes de chama não bromados e assegurar sua integridade conforme sua utilização (BRINGEL *et. al*, 2016).

Segundo Rabello e De Paoli (2013), quando os retardantes de chamas são utilizados em polímeros eles devem atender a alguns requisitos básicos, dentre eles pode-se citar:

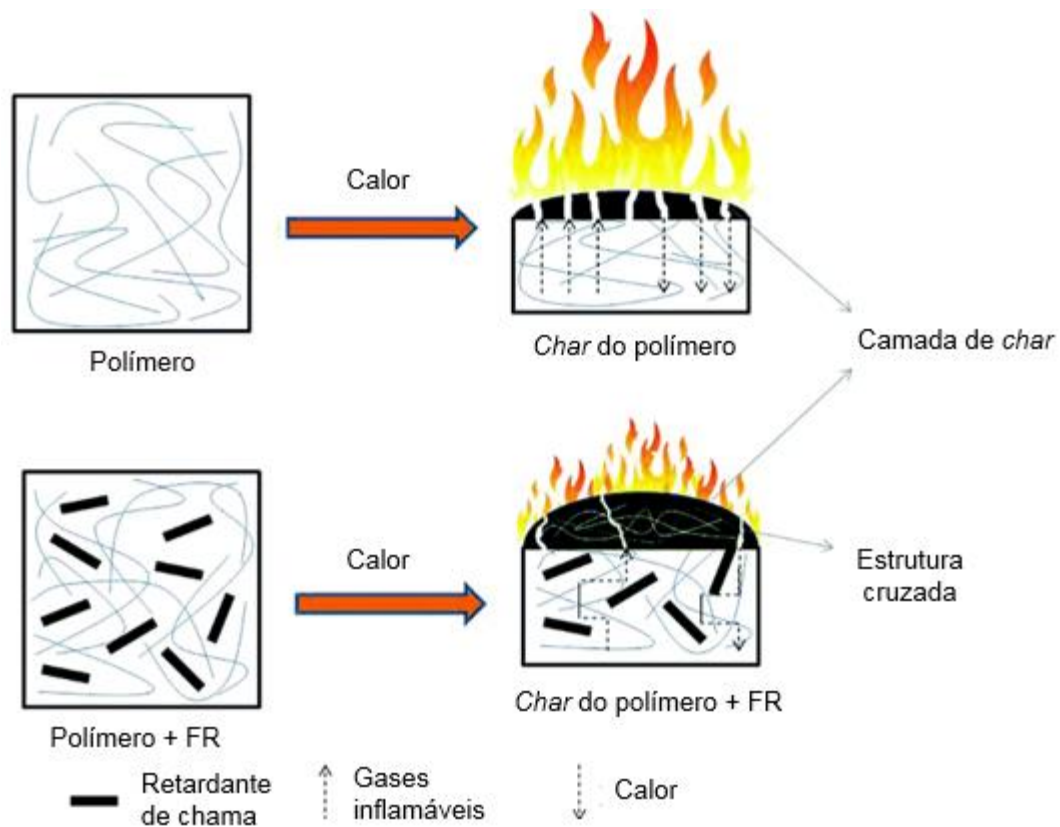
- a) apresentar efeito duradouro com pequenas quantidades adicionadas;
- b) ser facilmente incorporado;
- c) não apresentar efeitos corrosivos em equipamentos de processamento e mistura;
- d) não afetar negativamente as propriedades mecânicas do polímero;
- e) não se decompor ou reagir com o polímero durante o processamento;
- f) não exibir características de migração;
- g) não modificar a estabilidade do polímero;
- h) não ser tóxico e gerar pouca fumaça.

Além disso, os autores Rabello e De Paoli (2013) também ressaltam a importância do ajuste de temperatura durante o processamento dos polímeros juntamente com estes aditivos. Apenas um retardante de chama não é capaz de se

enquadrar em todos estes requisitos para todos os materiais poliméricos e todas as suas aplicações, por esta razão, muitas vezes, são feitas combinações de diferentes retardantes de chama.

A Figura 4 apresenta um esquema com as diferenças entre a ação do fogo em placas poliméricas sem a presença de retardantes de chama e placas com retardantes de chama.

Figura 4 – Queima de placas com e sem retardantes de chama



Fonte: Xu *et al.* (2017).

Quando aditiva-se um polímero com um retardante de chama, o aditivo forma barreiras no interior do material que dificultam a entrada do calor no objeto e, também, propicia a formação de *char*. O *char* se trata de uma camada carbonosa que, em uma espessura significativa, impede que o calor chegue até o material e pode até suprimir as chamas. Isso se deve ao fato de o *char* formar uma espécie de camada protetora sobre o material.

## 2.2 TIPOS DE RETARDANTES DE CHAMA

De acordo com Rabello e De Paoli (2013), os retardantes de chama podem atuar em diversas etapas durante o processo de combustão, dentre eles estão a interferência química com o mecanismo de propagação de chama, produção de gases incombustíveis que reduzem o suprimento de oxigênio, absorção do calor ou formação de um revestimento impermeável ao fogo.

O propósito dos retardantes de chama é a redução do suprimento de calor do polímero, de forma que este atinja um nível crítico e a chama não tenha estabilidade suficiente para permanecer. Geralmente isso pode ser alcançado através da modificação da taxa de processos químicos ou físicos que ocorrem em uma ou mais etapas do processo de queima (MORGAN; WILKIE, 2010).

### 2.2.1 Retardantes de chama inorgânicos

Os retardantes de chama inorgânicos são os principais aditivos encontrados no mercado. Estes representam mais de 50 % do total de consumo de retardantes de chama. Seus principais tipos são a alumina trihidratada (ATH), hidróxido de magnésio hidratado, borato de zinco e trióxido de antimônio (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

A alumina trihidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e seus similares e também o hidróxido de alumínio são os retardantes de chama com maior número de aplicações, seu consumo corresponde à 45 % do total de retardantes de chama utilizados. A ATH e os produtos de sua desidratação são considerados não tóxicos e não causam danos ambientais. Além disso, seu baixo custo e suas boas propriedades alavancam sua utilização. A faixa de temperatura em que recomenda-se sua utilização é inferior a 250 °C, pois em torno de 250 °C a 300 °C ocorre sua decomposição endotérmica. Nessa faixa de temperatura ocorre a liberação de água, redução o calor de combustão e diminuição significativa da emissão de fumaça (WEIL; LEVCHIK, 2015). A decomposição da ATH ocorre de acordo com a Equação (1).



Como pode ser observado na Equação (1), ocorre a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante o processo de desidratação, este composto forma uma camada protetora na superfície do material, o que reduz a difusão do oxigênio para o meio reativo dificultando a troca de calor. Este fator contribui para a eficiência do ATH como retardante de chama (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

O hidróxido de magnésio trihidratado,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , possui atuação muito semelhante a alumina trihidratada, porém sua faixa de decomposição se encontra em temperaturas mais elevadas (aproximadamente  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ), indica-se sua utilização em polímeros de classes como poliamidas e poliésteres (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

O borato de zinco possui diversas formas cristalinas, as suas formas hidratadas possuem estrutura que contém grupos B-OH e também água intersticial em seus cristais. Este composto gera uma substância vítrea protetiva sobre a superfície onde ocorre a queima e também, em temperaturas aproximadas de  $320\text{ }^\circ\text{C}$  estes compostos liberam água. O borato de zinco possui capacidade de reduzir a quantidade de fumaça formada e diminuir a taxa de aquecimento da peça (KHALILI et al., 2019).

O trióxido de antimônio,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , também se trata de um importante componente retardante de chama. Uma desvantagem deste composto é de que o mesmo, quando utilizado sozinho, não se torna muito eficaz. Para que ele se mostre eficiente sozinho é necessário que seja utilizado com teores elevados. Este composto atua de forma sinérgica à compostos halogenados e fosforados. Uma opção de substituição parcial do antimônio são alguns óxidos como, por exemplo, dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de molibdênio (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

### **2.2.2 Retardantes de chama orgânicos não reativos**

Retardantes de chama não reativos são compostos onde não há ocorrência de ligação química junto a cadeia polimérica. São adicionados no processamento de forma pura ou concentrada. Este grupo é subdividido, basicamente, em compostos

halogenados (clorados e bromados) e compostos contendo fósforo (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

Atualmente os sistemas de retardantes de chama mais eficientes encontrados no mercado são os baseados em componentes halogenados. Os compostos halogenados utilizados como retardantes de chama são, geralmente, bromo e cloro, pois a estabilidade térmica do iodo não atende as necessidades do processamento e os compostos fluorados são muito estáveis, não apresentando bons resultados como retardante de chama (MORGAN; WILKIE, 2010).

Segundo Rabello e De Paoli (2013), o mecanismo de atuação dos compostos halogenados ocorre através do consumo da energia liberada pela combustão, tendo em vista que a cisão de sua ligação com o polímero resulta numa reação endotérmica, absorvendo a energia e contribuindo para a redução de temperatura do material.

Porém, de acordo com estudos atuais, alguns retardantes de chama halogenados, têm sido classificados como bioacumulativos e tóxicos, podendo causar diversas complicações ao meio ambiente e aos seres humanos (CRISTALE et al., 2019; SKINNER, 2011; ZHANG et al., 2018).

Compostos clorados são representados pelas parafinas, cloradas com 20 – 70 % de cloro, tendo em vista que sua eficiência aumenta nesta faixa. Possuem custo menor quando comparado a compostos bromados, mas sua aplicação é restrita ao processamento de até 200 °C (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

Os compostos bromados possuem eficiência duas vezes maior que os clorados, podem ser utilizados em menores quantidades e causam menor redução nas propriedades mecânicas dos polímeros. Estes compostos podem ser alifáticos ou aromáticos e suportam temperaturas elevadas e apresentam grande estabilidade hidrolítica. Seus principais tipos são o dibromo pentaeritritol (alifático), o hexabromo ciclohexano (ciclo alifático) e o tetrabromobisfenol (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

No entanto, a utilização de compostos bromados pode causar danos aos equipamentos de processamento, pois possuem características corrosivas, podem gerar gases tóxicos e podem reduzir a estabilidade térmica e fotoquímica dos polímeros (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

Ao contrário dos compostos halogenados, o mecanismo de retardamento de chama dos compostos de fósforo não é bem estabelecido. Imagina-se que estes compostos se decomponham formando ácido fosfórico, o qual reage com o polímero e por fim ocorre a formação de uma camada protetora, além de liberar água e gases não inflamáveis. O polifosfato de amônia (APP), é um retardante de chama a base de fósforo, estável e não volátil. (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

O APP é um retardante de chama intumescente, este tipo de retardante de chama interrompe a queima do polímero em seus estágios iniciais a partir da formação de uma camada de *char* sobre a peça, o qual protege as camadas abaixo da superfície do material da ação do fluxo de calor e das chamas. Estas camadas de *char* funcionam como uma barreira física que diminui o fluxo de calor e a transferência de massa entre a fase gás e a fase condensada (MORGAN; WILKIE, 2010).

### **2.2.3 Retardantes de chama orgânicos reativos**

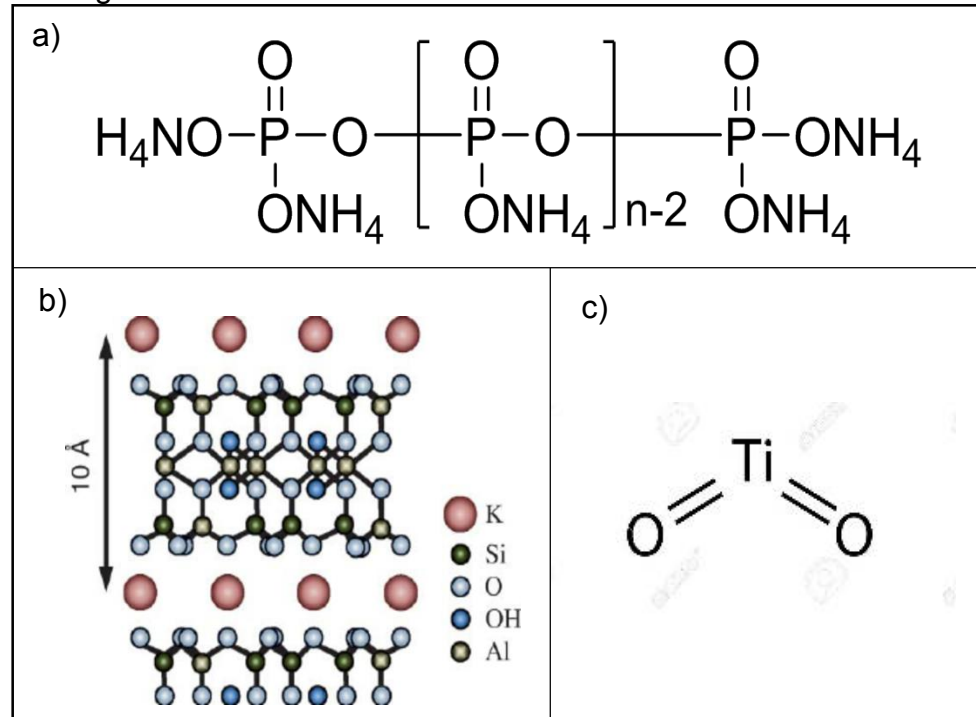
Os retardantes de chama reativos são bastante semelhantes aos compostos halogenados não reativos, porém possuem a capacidade se ligar quimicamente à cadeia polimérica. Geralmente apresentam de um a dois grupos –OH que tem a capacidade de reagir junto ao isocianato durante o processamento de poliuretanas por meio de moldagem por injeção reativa. As vantagens que estes compostos apresentam são sua capacidade de não afetar as propriedades mecânicas do material e não apresentam problemas de migração (RABELLO; DE PAOLI, 2013). Por outro lado, estes compostos possuem custo elevado e apresentam problemas durante o seu processamento (TROMBINI, 2004).

### **2.2.4 Retardantes de chama utilizados no trabalho**

Os retardantes de chama selecionados para os testes que serão realizados foram o polifosfato de amônia (APP), a mica muscovita e o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). A Figura 5 mostra a estrutura de cada um dos retardantes de chama selecionados.



Figura 5 - Estrutura das moléculas dos retardantes de chamas.



a) polifosfato de amônia (APP). b) mica muscovita. c) dióxido de titânio.

Fonte: a autora (2019).

O polifosfato de amônia (APP) é um retardante de chama comercial do tipo fosforado. A mica muscovita e o dióxido de titânio são aditivos comumente adicionados à polímeros, são inorgânicos e foram selecionados devido ao seu baixo custo. Além disso, é importante ressaltar que a porcentagem de retardantes que foi adicionado ao polipropileno foi de 30 % em massa, devido a este valor ser utilizado por diversos autores na literatura (MACHADO, 2017; ARJMANDI et. al, 2017; KHANAL et. al. 2018).

### 2.3 RETARDANTES DE CHAMA EM POLIPROPILENO

O polipropileno (PP), ao longo das décadas tem sido um dos mais importantes tipos de polímeros, tendo em vista sua vasta aplicação em diversas áreas da indústria. O mesmo pode ser utilizado em móveis, materiais eletrônicos, carros, decoração de interiores, isolamento entre outras tantas áreas que vem crescendo devido as propriedades mecânicas e estabilidade química deste material (QIN *et al.*, 2015).

O polipropileno pertence à classe das poliolefinas. Os polímeros alifáticos possuem elevadas temperaturas de combustão. O calor bruto de combustão do polipropileno, por exemplo, pode atingir 45,80 kJ/g. Deve-se considerar que polímeros provenientes de hidrocarbonetos ao queimarem apresentam baixos rendimentos de char, caso não possuam aditivos que propiciem a formação do mesmo (WEIL; LEVCHIK, 2015).

As categorias de retardantes de chama mais utilizadas em poliolefinas são os aditivos endotérmicos, inibidores cinéticos, materiais formadores de barreiras e algumas vezes combinações dessas abordagens (WEIL; LEVCHIK, 2015)

## 2.4 ESTADO DA ARTE

Arjmandi *et al.*, (2017) contribuíram com uma investigação sobre os efeitos do APP nas propriedades mecânicas, térmicas e inflamáveis dos compósitos de kenaf (KF)/polipropileno e de casca de arroz (CA)/polipropileno. Amostras foram preparadas com diferentes proporções em massa de PP/KF/APP e PP/CA/APP, as razões de APP adicionadas foram de 10, 20 e 30 por centena total de compósito. Para o preparo das amostras foi utilizada uma extrusora de rosca dupla com rotação anti-horária, com velocidade de 50 rpm e perfil de temperatura de 180 °C até 200 °C. As características de inflamabilidade foram verificadas através da Limitação do Índice de Oxigênio (LOI). LOI<sup>1</sup>. O LOI obtido para os compósitos de PP/KF e PP/CA puros foi de aproximadamente 19%, os compósitos testados figuram como materiais inflamáveis. Já o LOI para os compósitos PP/KF/APP e PP/CA/APP com adição de 10% em massa de APP aumentou para 23,2 % e 23,7 % respectivamente. Estes resultados comprovam a melhora na retardância de chama destes materiais.

Uma investigação sobre a influência do borato de zinco (ZB) na retardância de chama e na estabilidade térmica de retardantes de chamas intumescentes em compósitos de polipropileno foi realizada por Feng *et al.* (2015). Amostras foram preparadas com as seguintes composições PP/APP, PP/APP/ZB com concentrações de

---

<sup>1</sup> Concentração mínima de oxigênio necessária em uma mistura de oxigênio/nitrogênio para manter a combustão.

ZB variando de 0 a 4 % em massa e PP puro para fins de comparação. Os componentes foram misturados em um moinho de rolos, a uma temperatura de 180 °C e velocidade do rotor de 60 rpm e um tempo de mistura de 8 minutos para cada amostra. Testes foram realizados segundo a norma UL94 e LOI para entender suas características de flamabilidade. O LOI para as amostras de PP, PP/1%ZB e PP/APP, são 17,0 %, 17,5 % e 27,1 %, respectivamente. O compósito PP/APP consegue alcançar classificação UL94-V-0. Foi constatado que, o valor do LOI aumenta consideravelmente com o aumento da quantidade de ZB no compósito que contem PP/APP, porém este valor decresce quando adicionado quantidades maiores do que 2 % de ZB. Com 2 % de ZB o LOI alcança seu valor máximo (32,2 %) e o material alcança classificação UL94-V-0. Verificou-se também que a eficiência catalítica do ZB se dá na composição contendo 1 % de ZB e com o aumento da carga de ZB a eficiência catalítica do composto diminui. Com este estudo foi possível constatar que, com uma pequena quantidade de ZB foi possível melhorar as características do compósito PP/APP. Observou-se o aumento do valor de LOI e redução da flamabilidade e fumaça segundo a classificação UL94. Com os testes realizados foi possível apurar que a quantidade ideal de ZB no compósito PP/APP é de 1 %.

Khanal *et al.* (2018) em seu estudo sobre o sistema de retardantes de chama intumescentes tris (2-hidroxietil) cianureto (THEIC) e amônio fosfato nas propriedades de retardância de chama de compósitos de polietileno de alta densidade (HDPE), amostras contendo diferentes cargas de APP e THEIC foram preparadas com cargas de até 30 % em massa de carga de retardantes de chama e em um reômetro Haake com temperatura de 170 °C e velocidade de 50 rpm. Os compósitos obtidos foram moldados em placas por prensagem a quente na temperatura de 170 °C, com pressão de 10 MPa por 5 minutos. As placas foram testadas quanto ao LOI e teste de cone calorímetro (CCT), além de caracterizar suas propriedades térmicas por TGA e estudo da morfologia do *char* obtido a partir da queima. Quanto ao LOI, em amostras contendo apenas APP o valor obtido foi de 23,4 %, com a adição de THEIC este valor aumenta, atingindo seu ponto máximo de 31,5 % em uma amostra contendo 30 % em massa de retardante de chama, com fração de 3:1 de APP:THEIC. O valor de LOI diminuiu quando utilizadas maiores frações de retardantes de chama do que 3:1. Baseados nestes resultados a fração de APP:THEIC de 3:1 foi selecionado para das segmento nos testes. A partir do CCT foi obtido que em

comparação com a placa HDPE taxa de liberação de calor de 579,15 kW/m<sup>2</sup>, na amostra em que foi adicionado retardante de chamas observou-se uma queda considerável neste valor, obtendo-se 176,62 kW/m<sup>2</sup>. A partir do TGA foi possível notar que a adição dos retardantes de chama melhorou significativamente as propriedades térmicas do HDPE. OS resíduos de char apresentam em sua composição estruturas poliaromáticas, bem como alguns produtos da degradação do fósforo. E também foi possível confirmar a formação char intumescente de contínuo e compacto depois da combustão. As forças elásticas dos compósitos de HDPE diminuíram, enquanto as forças de flexão aumentaram.

Shen e Liu (2018), realizaram um trabalho investigando a síntese em apenas uma etapa de nanopartículas de magnésio hidrofóbico e sua aplicação como retardante de chamas. O magnésio hidrofóbico foi sintetizado em através de um método que utiliza um atmosfera com gravidade elevada em um reator de leito rotativo empacotado colisor de vapor (IS-RPB). As soluções de reagente foram bombeadas para o IS-RPB continuamente a uma taxa de 40 L/h, a temperatura foi mantida a 60 °C e a velocidade de rotação em 800 rpm, e então Tween 80 foi adicionado como um modificador de superfície. A suspensão de MH foi centrifugada e seca em estufa. Foram testadas amostras de hidróxido de magnésio (MH) hidrofóbico e MH comercial, este último utilizado como branco. As concentrações foram variadas entre 0 e 30 % em massa de MH. Primeiramente o PP e o MH foram secos em uma estufa a 80 °C por 48 horas. Os compósitos de PP/MH foram preparados através da mistura do PP juntamente com as nanopartículas de MH em um moinho de rolos a 180 °C por 15 min. Posteriormente as placas de PP/MH foram moldadas a quente com temperatura de 180 °C e pressão de 10 MPa por 10 min. Para verificar a qualidade do material sintetizado o mesmo foi caracterizado e para conhecer as propriedades do compósito quanto a sua flamabilidade realizaram-se testes quanto a estabilidade térmica do compósito, bem como encontrou-se o LOI do material. Quando o compósito PP/MH contendo 30 % em massa de MH hidrofóbico apresenta uma melhor estabilidade térmica quando comparado com MH comercial e o LOI alcançou a marca de 29,3 %, o que caracteriza o material como não inflamável. Além disso, as propriedades mecânicas do compósito PP/MH apresentaram melhora quando comparadas com o compósito com MH comercial.

Em seu trabalho Li *et al.* (2012) tratou sobre a influência do óxido de antimônio na flamabilidade do polipropileno e um sistema de retardantes de chama intumescente. Este sistema consiste em APP/pentaeritritol (PER)/óxido de antimônio (AO). A razão de APP e PER selecionada foi de 1,5:1 e a quantidade de APP variou entre 6 e 12 % e o AO variou entre 0 e 4 % em massa respectivamente. A placa foi preparada fazendo a mistura de pó de PP, APP, PER, antioxidante B215 e AO, utilizando um misturador interno na temperatura de 180 C e velocidade de rotação de 80 rpm. Então esta mistura foi moldada por compressão numa temperatura de 180 °C. A flamabilidade do material foi caracterizada com o auxílio dos métodos de LOI e UL-94, além de TGA e testes de propriedades mecânicas. O LOI para o PP/APP/PER equivale a 27,8 % com a carga de APP/PER adicionada equivalendo a 25 % em massa, O máximo valor de LOI obtido para a adição de AO foi alcançado com 2 % em massa deste aditivo, obtendo-se um valor de 36,2 %. Observou-se que ao adicionar mais AO o LOI da placa diminui, isto aponta que 2 % se trata da quantidade ideal de AO que deve ser adicionada ao sistema. Esta mesma composição alcançou classificação V-0 no teste UL-94. Os resultados do TGA demonstram que com a adição de AO não ocorre a degradação, mas apenas a formação de camadas de *char*. Porém a adição de AO faz com que ocorra a deterioração das propriedades mecânicas da placa, isso se deve a baixa compatibilidade do AO com o PP. Este estudo aponta que a utilização de AO melhora as características de resistência à chama do material, não apenas em sistemas que contenham compostos halogenados, mas também em sistemas que sejam livres de halogênios.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta etapa do estudo apresenta os materiais e as metodologias utilizadas de modo a obter e caracterizar as placas poliméricas de PP, com e sem adição de retardantes de chama.

#### 3.1 MATERIAIS

Para a produção deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

Polipropileno isotático, homopolímero fornecido pela empresa Braskem, que possui grade H 103 e índice de fluidez igual a 40 g/10 min (230 °C/2,16 kg).

Polifosfato de amônia (APP), retardante de chama não halogenado, com ação intumescente, densidade específica de 1900 kg/m<sup>3</sup>, densidade aparente de 700 kg/m<sup>3</sup>, teor de fósforo (P) de 31 a 32 %, teor de nitrogênio (N) de 14 a 15 %. Produzido pela empresa Clariant Indústria Química, sob o nome comercial de Exolit AP 442.

Dióxido de titânio, retardante de chama não halogenado, produzido pela empresa DuPont, sob o nome Ti-Pure® R-902, que possui pureza de 91 %, tamanho médio de partícula de 0,42 µm e densidade de 4,23 g/cm<sup>3</sup>.

Mica muscovita, nomeada pelo fornecedor de MICA LAMIL 3250 e lote de numeração LEB7077, possui densidade de 2,8 ± 2 g/cm<sup>3</sup>.

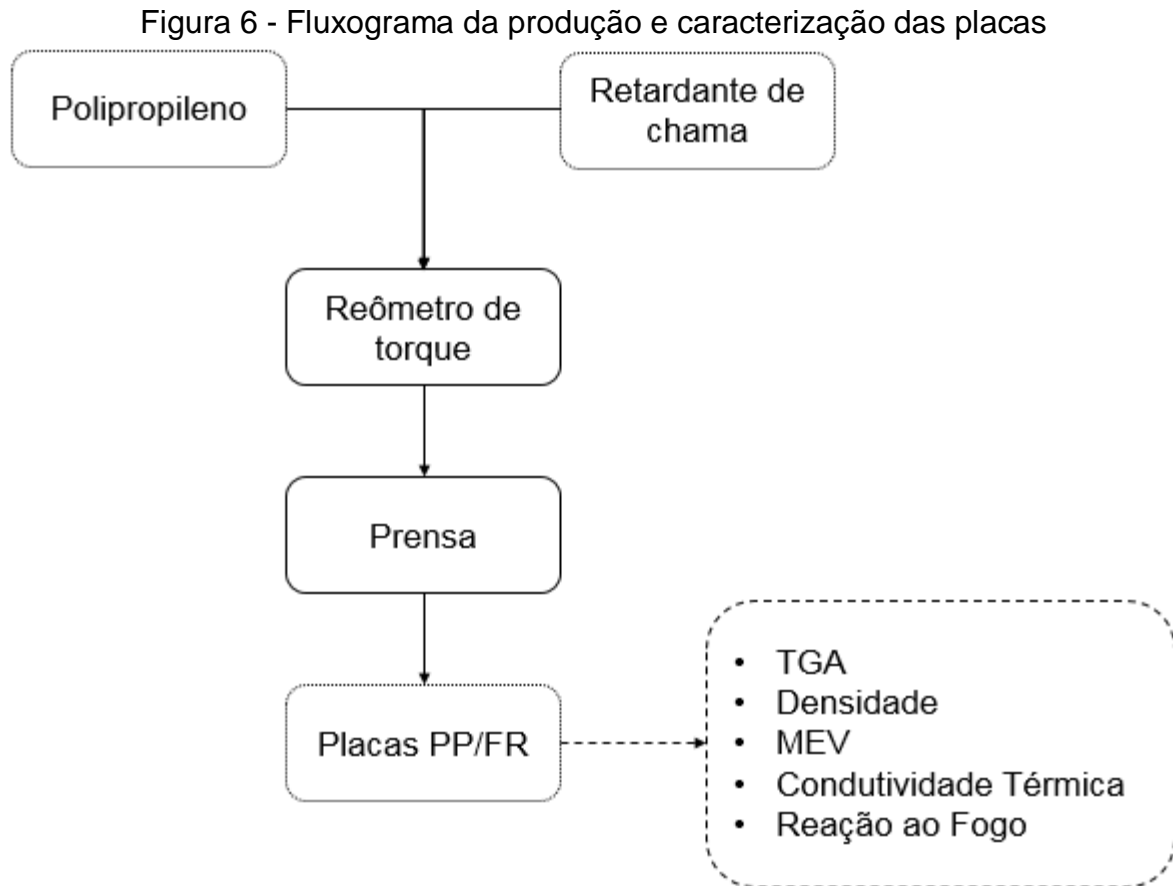
#### 3.2 MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os métodos de processamento e caracterização que foram utilizados para a produção das referidas placas de polipropileno com adição de retardantes de chama (PP/FR).

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

### 3.2.1 Processamento

O fluxograma apresentado na Figura 6, mostra o modo de obtenção das placas poliméricas, bem como a caracterização que foi realizada no produto final de interesse do processo.



Fonte: a autora (2019).

Primeiramente os materiais foram secos em estufa a 80 °C por 4 horas, com intuito de remover a umidade dos materiais. As placas processadas possuem composição de 30 % em massa de retardante de chama e 70 % em massa de polipropileno.

### 3.2.1.1 Reômetro de torque

Um reômetro de torque foi utilizado a fim de proporcionar a mistura do PP e dos retardantes de chama a serem avaliados. O equipamento operou com uma rotação de 60 rpm e uma temperatura de processamento de 180 °C.

### 3.2.1.2 Moldagem por compressão

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

## 3.2.2 Caracterização

### 3.2.2.1 Massa específica

Para determinar a massa específica do PP e das placas produzidas foram utilizados corpos de prova com dimensões de aproximadamente 2 cm x 2 cm obtidos a partir da placa anteriormente moldada por compressão. A determinação da massa específica foi realizada com base na norma ASTM D792-13. As amostras foram pesadas em balança analítica e posteriormente, mergulhadas em etanol e pesadas novamente. A massa específica foi obtida através da média de três medições para cada uma das placas amostradas. O cálculo realizado para a obtenção do valor de massa específica do material foi realizado conforme a Equação (2).

$$\rho = \frac{(a.b)}{(a-c)} \quad (2)$$

Onde:  $\rho$  = massa específica ( $\text{g.cm}^{-3}$ );  $a$  = massa da amostra (g);  $b$  = massa específica do etanol ( $\text{g.cm}^{-3}$ );  $c$  = massa da amostra imersa no etanol (g).



### 3.2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi realizada em um equipamento Shimadzu TGA – 50, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e faixa de temperatura de  $23 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros da UCS.

### 3.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Este ensaio foi realizado no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) Mira Tescan 3 com tensão de aceleração de 15 kV. Sendo realizada fratura criogênica e deposição de uma camada de ouro sobre os corpos de prova.

### 3.2.2.4 Reação ao fogo

O comportamento quanto a inflamabilidade do material foi avaliado com base na norma UL94. Três corpos de prova foram preparados, com dimensões aproximadas de 3,2 mm de espessura, 13 mm de largura e 125 mm de comprimento. O teste foi realizado com auxílio do aparato apresentado anteriormente pela Figura 3 onde os corpos de prova foram submetidos diretamente a chama.

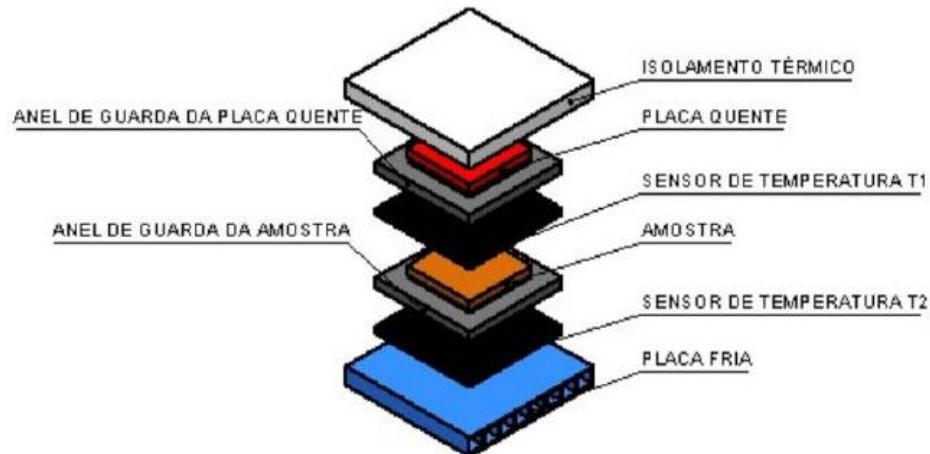
### 3.2.2.5 Condutividade térmica

A condutividade térmica foi determinada de acordo com a norma ISO 8302. Esta norma necessita de um sistema com placa de aquecimento, placa de resfriamento, dois sensores de temperatura e um corpo de prova.

O corpo de prova foi posicionado entre as duas placas e então protegido por um invólucro com isolamento térmico. O dispositivo foi acionado a uma temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

e após estabilizar, o registro de temperatura foi realizado a cada 1 min durante os 10 primeiros minutos e a cada 5 min até obter-se a estabilidade térmica da placa fria por mais cinco medições. A análise foi realizada em duplicata. Na Figura 7 pode-se observar o aparato utilizado para o referido teste.

Figura 7 - Aparato para o teste de condutividade térmica



Fonte: a autora (2019).

Para a determinação da condutividade térmica das amostras foi utilizado um equipamento aferido, ou seja, foi obtido o fluxo de calor do sistema ( $q$ ) segundo a Equação (3).

$$q = \frac{k \cdot \Delta T}{L} \quad (3)$$

Onde:  $q$  = fluxo de calor do sistema ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ );  $k$  = condutividade térmica da amostra ( $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ );  $\Delta T$  = variação de temperatura ( $T_1 - T_2$ );  $L$  = espessura da amostra (m).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 MASSA ESPECÍFICA

A Tabela 2 apresenta os resultados de massa específica para cada um dos materiais avaliados.

Tabela 2 - Massa específica do PP e das placas com adição de retardantes de chama

Material	Massa específica (g.cm <sup>-3</sup> )	Desvio em relação ao PP (%)
PP	0,909 ± 0,001	-
PP/APP	0,939 ± 0,001	3,3
PP/Mica	1,167 ± 0,005	28,4
PP/TiO <sub>2</sub>	1,134 ± 0,001	24,8

Fonte: a autora (2019).

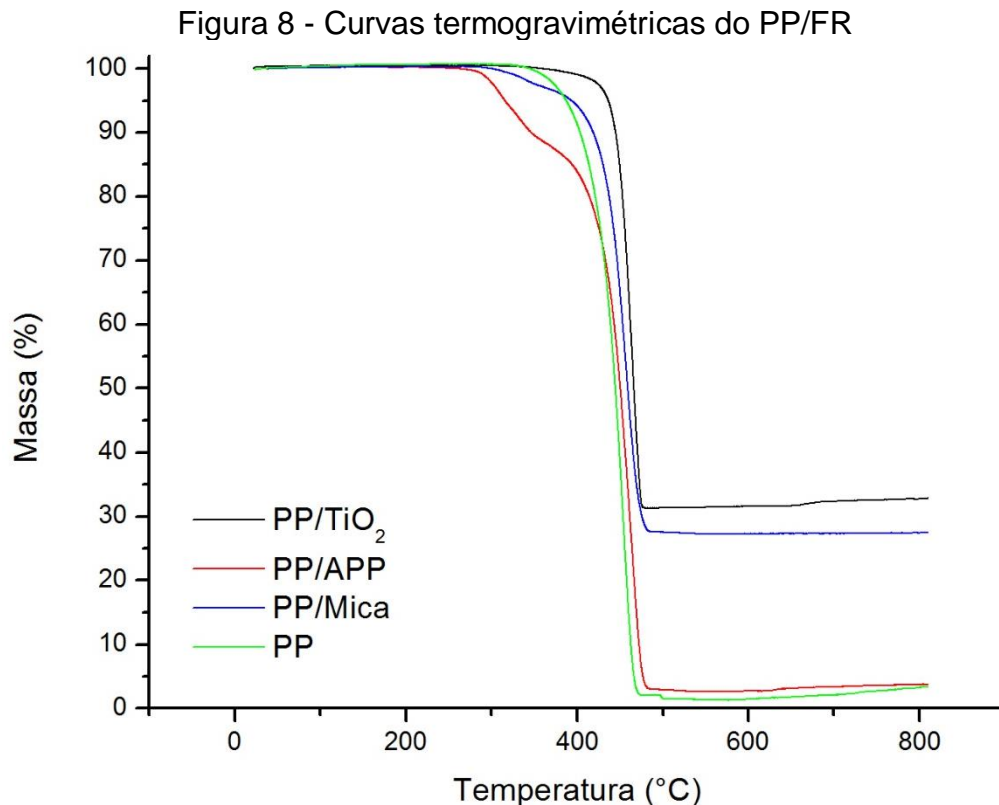
Para a placa na qual realizou-se a adição de APP a massa específica obtida foi de 0,939 g.cm<sup>-3</sup>, quando comparado com a massa específica do PP houve um aumento de 3,3 %. A placa com a adição de Mica apresentou um aumento da massa específica de 28,4 % em relação ao PP, enquanto esse aumento com a adição de TiO<sub>2</sub> foi de 24,8 %.

Tendo em vista que uma possível utilização destes tipo de placas pode ser na construção civil é pertinente a realização de uma comparação com materiais amplamente utilizados por este setor produtivo. Em média a densidade da madeira encontrada na Mata Atlântica brasileira varia entre 0,6 e 0,8 g.cm<sup>-3</sup>. Sendo que a madeira mais densa encontrada nesta mata é atribuída ao *Psidium cattleianum* que alcança o valor de 1,12 g.cm<sup>-3</sup> (PADILHA; JÚNIOR, 2018). Outro material bastante utilizado na construção civil é o gesso, que, de acordo com *Material Property Data* (2019), possui densidade de aproximadamente 1,25 g.cm<sup>-3</sup>. Levando em consideração que a densidade das placas processadas permaneceu entre 0,939 e 1,167 g.cm<sup>-3</sup> pode-se afirmar que dadas as

densidades este material possui uma densidade que condiz com o tipo de aplicação desejada.

#### 4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas obtidas para cada uma das placas com adição de retardantes de chama são apresentadas na Figura 8. Pode-se observar um aumento na temperatura em que o PP inicia sua degradação nas curvas onde ocorreu a adição de Mica e  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: A autora (2019).

Na Tabela 3 encontram-se os dados obtidos com através da análises das curvas termogravimétrica, sendo apresentada a temperatura onde ocorre 3 % de perda de massa, as temperaturas de pico 1 e pico 2 e por fim o teor de cinzas a 800 °C. O PP possui temperatura de 3 % de perda de massa igual à 376 °C e apresenta apenas um evento de perda de massa, que ocorre na temperatura de 454 °C. Este evento de perda de massa pode ser relacionado a cisão das ligações do PP (VERHEYEN et al., 2004).

Já nas placas PP/APP foi possível observar-se dois eventos de perda de massa no primeiro evento ocorreu perda de massa entre 311 °C e 333 °C e um segundo evento de perda de massa ocorre na temperatura de 462 °C. Khanal et al. (2018), explica que o primeiro evento de perda de massa deste material corresponde à liberação de moléculas de amônia e água, e durante este evento também ocorre a formação de ácido fosfórico reticulado. Já no segundo evento ocorre a desidratação do ácido fosfórico e a perda de  $P_4H_{10}$ . O momento em que este material perdeu 3 % de sua massa ocorre a uma temperatura de 305 °C.

Nas placas com composição de PP/Mica observou-se que os 3% de perda de massa ocorrem na temperatura de 363 °C. O primeiro evento de perda de massa deste material ocorre a uma temperatura de 340 °C e o segundo evento acontece na temperatura de 454 °C. Por fim o teor de cinzas restante é de 27,4 % da massa.

Para as placas de PP/TiO<sub>2</sub> a perda de 3 % da massa do corpo de prova ocorreu na temperatura de 428 °C. Este material apresentou apenas um evento de perda de massa o mesmo ocorre na temperatura de 464 °C. O teor de cinzas restante para este material foi de 32,8 %.

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

	T <sub>3% PD</sub> (°C)	T Pico 1 (°C)	T Pico 2 (°C)	Teor de cinzas (%) (800 °C)
PP	376	-	454	3,3
PP/APP	305	311/ 333	462	3,7
PP/Mica	363	340	454	27,4
PP/TiO <sub>2</sub>	428	-	464	32,8

Fonte: A autora (2019).

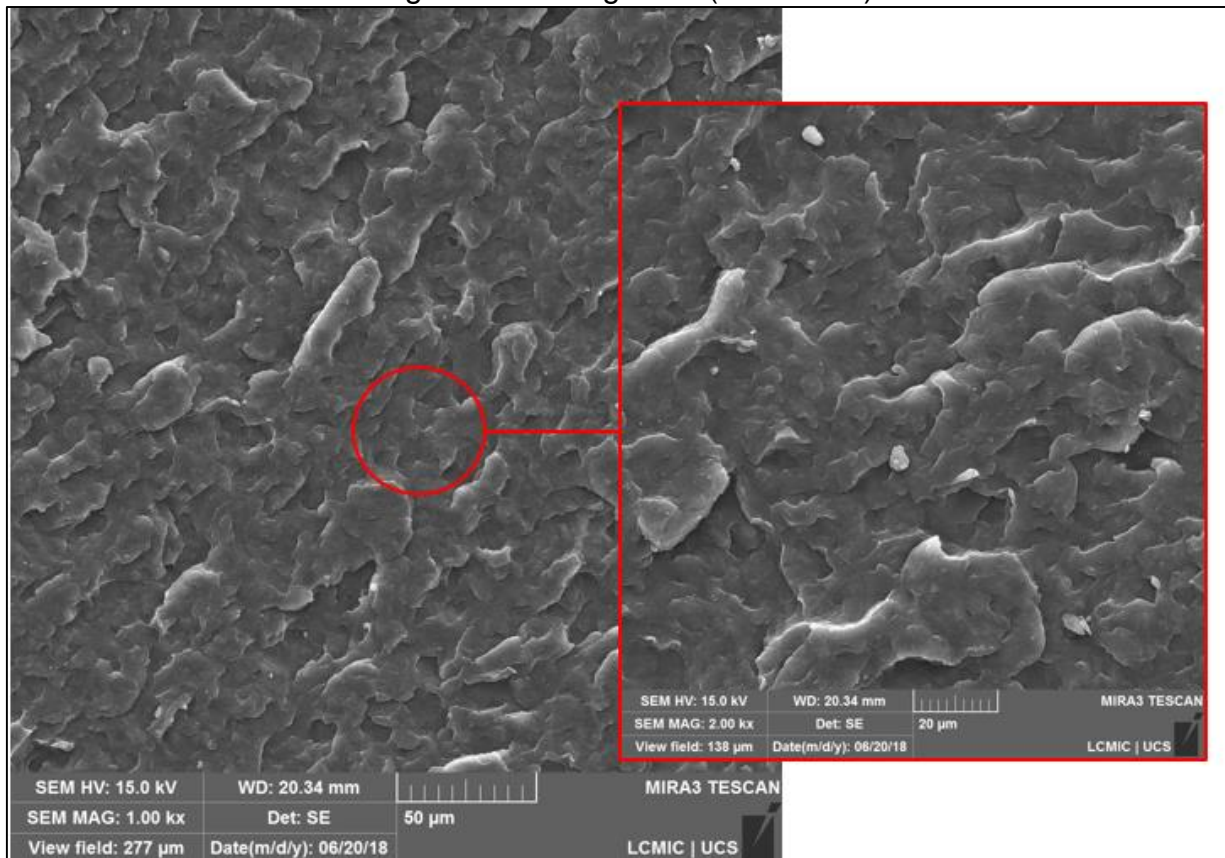
A partir destes dados foi possível observar que a adição de TiO<sub>2</sub> possibilitou a degradação do PP iniciar-se a uma temperatura mais elevada, quando comparada as demais amostras, visto que o TiO<sub>2</sub> é um óxido de elevada estabilidade térmica (MINA et al., 2009; FONSECA; PATRICIO; ORÉFICE, 2014).

Os teores de cinza encontrados para as amostras de PP/Mica e PP/TiO<sub>2</sub> podem ser atribuídos às cargas inorgânicas adicionadas, tendo em vista que a Mica e o TiO<sub>2</sub> são materiais inorgânicos e que a quantidade adicionada de retardantes de chama em cada uma das placas foi de 30 % em massa, os valores obtidos mostram uma aparente homogeneidade na composição das mesmas. O menor teor de cinzas encontrado para a placa de PP/APP se deve ao fato deste composto degradar em temperaturas próximas a 310°C, conforme discutido anteriormente.

#### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização morfológica do PP é apresentada pela Figura 9. O PP apresenta uma superfície homogênea.

Figura 9 - Micrografias (MEV-FEG) do PP

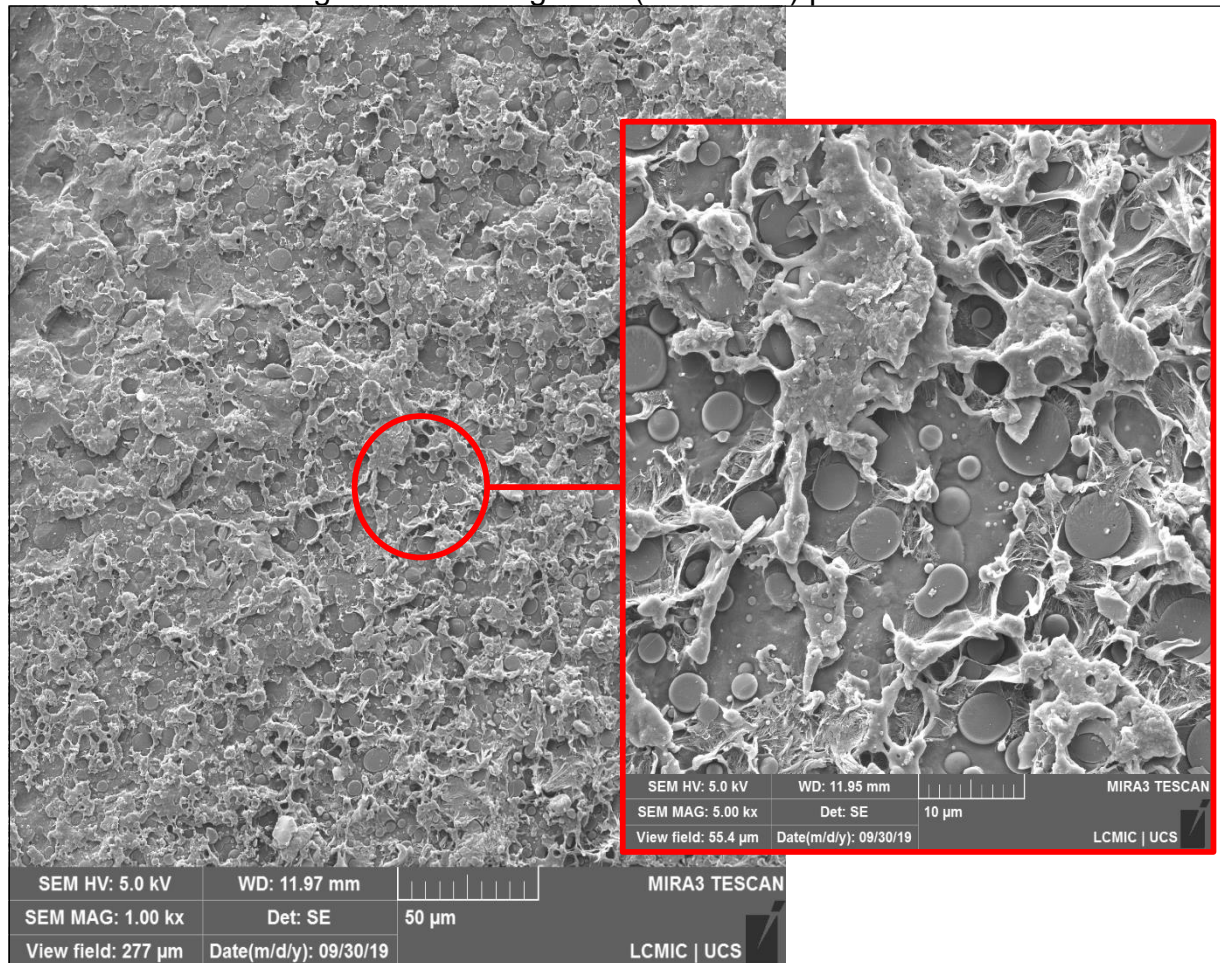


Fonte: A autora (2019).



Nas placas de PP/APP é possível observar que as partículas de APP possuem formato esférico e que a carga possui uma boa dispersão nas placas. A Figura 10 ilustra essa morfologia.

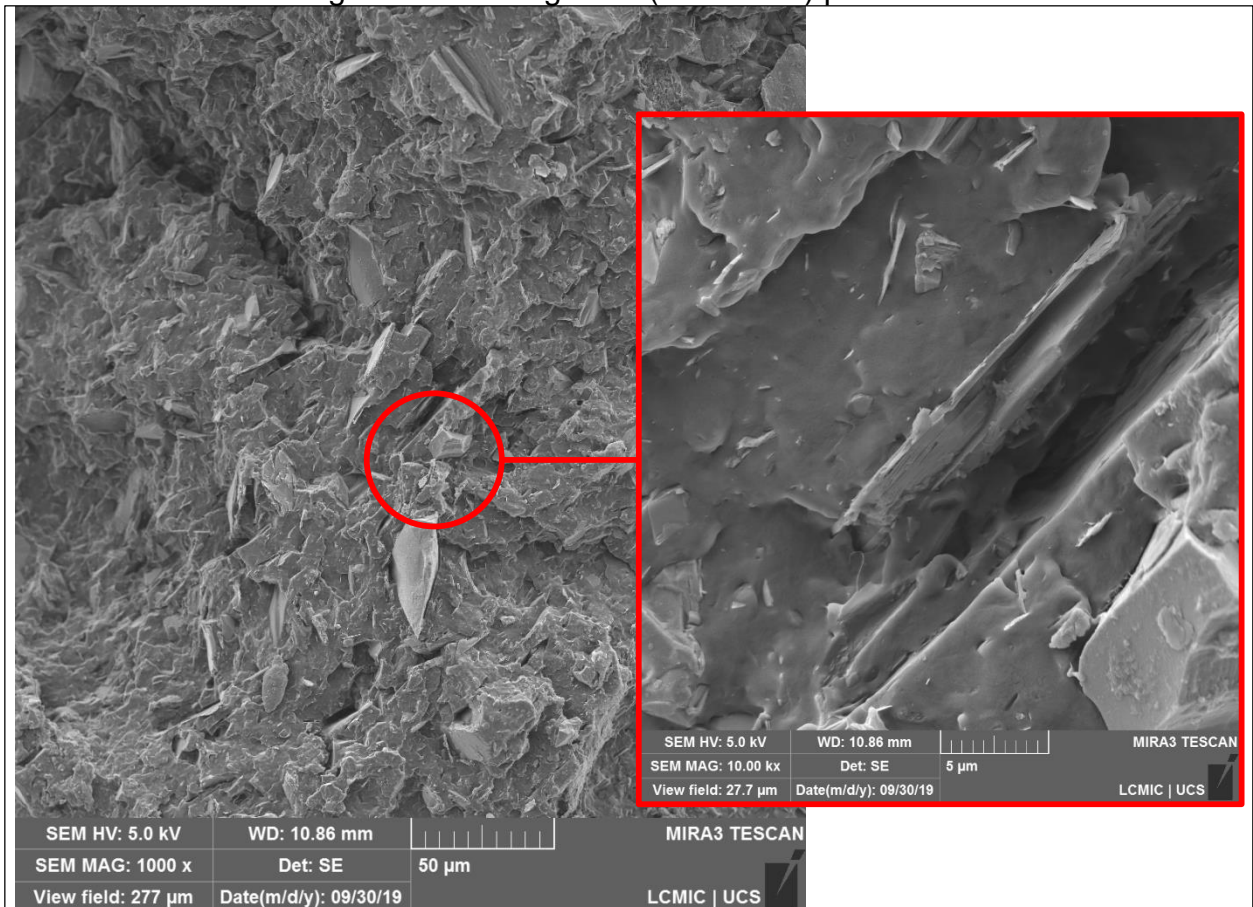
Figura 10 - Micrografias (MEV-FEG) placa de PP/APP



Fonte: A autora (2019).

Na Figura 11, é possível observar a morfologia das placas de PP/Mica. É possível notar que a morfologia da mica é lamelar e este aditivo possui uma boa dispersão nas placas.

Figura 11 - Micrografias (MEV-FEG) placa de PP/Mica

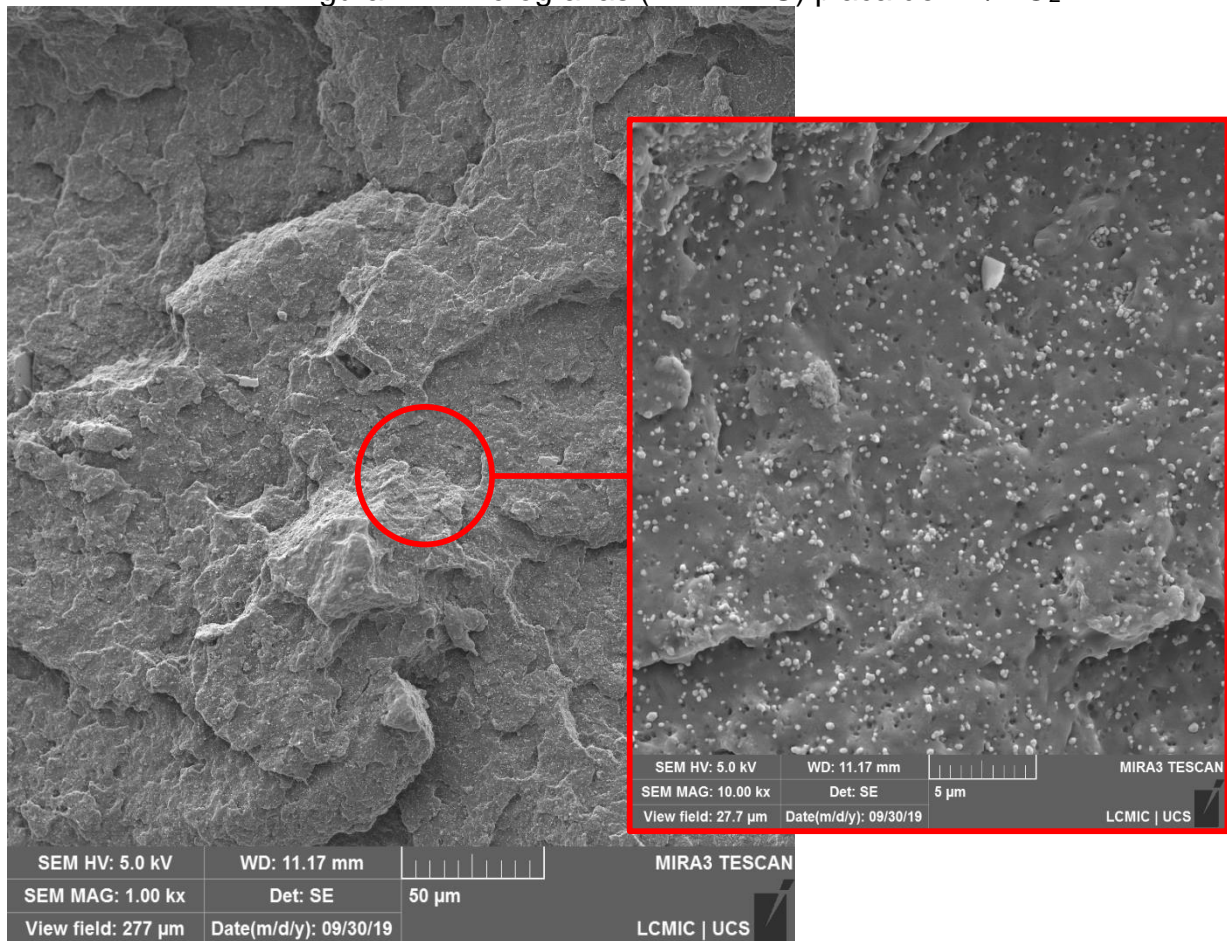


Fonte: A autora (2019).



A morfologia das placas de PP/TiO<sub>2</sub> pode ser encontrada na Figura 12. As partículas do óxido possuem tamanho bastante reduzido, também apresentando formato esférico. Nestas micrografias é possível notar com clareza a boa dispersão da carga nas placas, além disso a adição do TiO<sub>2</sub> aparenta ter acarretado na modificação da morfologia do PP.

Figura 12 - Micrografias (MEV-FEG) placa de PP/TiO<sub>2</sub>



Fonte: A autora (2019).

#### 4.4 REAÇÃO AO FOGO

O teste de reação ao fogo mostrou que nenhum dos materiais desenvolvidos foi capaz de alcançar a classificação segundo a UL-94, sendo assim, a norma não se aplica (NC) aos compósitos estudados, tendo em vista que para todos os materiais estudados

os corpos de prova incendiaram por completo. A Tabela 4 apresenta os dados coletados a partir do ensaio de flamabilidade das amostras.

Tabela 4 - Reação ao fogo das amostras

Material	Tempo de queima (s)	Gotejamento	Queima do algodão	Classificação UL-94	Tempo para queima total (s)
PP	<30	Sim	Sim	V-2	-
PP/APP	>30	Sim	Sim	NC*	105 ± 5
PP/Mica	>30	Sim	Sim	NC*	63,5 ± 3,5
PP/TiO <sub>2</sub>	>30	Sim	Sim	NC*	64 ± 1

\*NC: Não se aplica.

Fonte: A autora (2019).

Com o PP foi possível alcançar a classificação V-2 tendo em vista que possuiu uma média de  $4 \pm 1$  s de tempo queima somando o tempo das duas exposições ao fogo. Entretanto, a adição dos diferentes retardantes de chama não contribuiu para uma melhora no comportamento dos materiais estudados, tendo em vista que todos os corpos de prova incendiaram-se completamente.

Na amostra de PP/APP pode-se observar que o material apresentou fluidez ao entrar em contato com o fogo e ocorreu grande quantidade de gotejamento do material, semelhante ao derretimento de uma vela. As amostras de PP/Mica e PP/TiO<sub>2</sub> apresentaram tempo de queima semelhantes, no entanto, ambas as amostras incendiaram aproximadamente 40 s mais rapidamente do que o PP/APP. Apesar deste comportamento, foi possível notar que nas amostras de PP/TiO<sub>2</sub> ocorreu a formação de uma camada de fuligem sobre o corpo de prova quando em contato com o fogo, o que pode indicar o começo da formação de uma camada de *char*, a qual colabora para a proteção do material contra a ação do fogo como pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 - Formação de *char* na amostra de PP/TiO<sub>2</sub>



Fonte: A autora (2019).

O TiO<sub>2</sub> contribui para a formação de *char* sobre os materiais quando utilizado para retardar chamas (CHENG et. al, 2017). Apesar da formação da fuligem a mesma não formou-se em quantidade suficiente para que ocorresse a extinção das chamas.

#### 4.5 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

O coeficiente de condutividade térmica ( $k$ ) é uma medida que pode ser utilizada a fim de quantificar ou equiparar seu potencial de isolamento térmico, tendo em vista que quanto menor o valor de  $k$  de um material melhor sua capacidade de isolamento térmico (BAIKIRI; NACEF, 2017; MACHADO, 2017).

Para que fosse possível calcular o valor da condutividade térmica das amostras deste estudo, primeiramente o obteve-se o fluxo de calor do sistema para o polipropileno, utilizando um valor de  $k$  igual a 0,20 W/m.K (MATERIAL PROPERTY DATA, 2019). Utilizando a Equação 3, encontrou-se um valor de fluxo de calor ( $q$ ) para o sistema de 1190 W.m<sup>-2</sup>. Este valor foi utilizado como base para os cálculos da condutividade térmica das placas onde ocorreu a adição de retardantes de chamas. Os testes foram realizados

em duplicata. Na Tabela 5 encontram-se os valores médios da condutividade térmica obtida para cada material.

Tabela 5 - Condutividade térmica das placas de PP/FR

Material	Condutividade Térmica (W/m.K)
PP/APP	0,224 ± 0,007
L* 0,0027 m	
$\Delta T^{**}$ 14,27 K	
$q^{***}$ 1190 W.m <sup>-2</sup>	
PP/Mica	0,249 ± 0,004
L* 0,0027 m	
$\Delta T^{**}$ 12,82 K	
$q^{***}$ 1190 W.m <sup>-2</sup>	
PP/TiO <sub>2</sub>	0,251 ± 0,001
L* 0,0027 m	
$\Delta T^{**}$ 12,55 K	
$q^{***}$ 1190 W.m <sup>-2</sup>	

\*L: espessura.

\*\*  $\Delta T$ : variação da temperatura.

\*\*\*q: fluxo de calor do sistema.

Fonte: A autora (2019).

Na Tabela 5 pode-se observar que houve um aumento na condutividade térmica das placas quando comparado com o valor da condutividade do PP encontrado na literatura. O aumento de 12 %, 24,5 % e 25,5 % para o PP/APP, PP/Mica e PP/TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Estes resultados apontam que estes materiais podem ser utilizados como isolantes térmicos, tendo em vista que a condutividade térmica não foi afetada significativamente dada a incorporação dos aditivos.

De modo comparativo, materiais utilizados em edificações, como por exemplo, placas de gesso/reboco e tijolos comuns possuem  $k$  de aproximadamente 0,17 W/m.K e 0,72 W/m.K (BERGMAN et al., 2014). Os valores obtidos para a condutividade das placas de PP com retardantes de chama se aproximam bastante de materiais como o reboco de gesso branco e areia (0,22 W/m.K) e do reboco de gesso branco e vermiculita (0,25 W/m.K), produtos estes amplamente utilizados na construção civil (BERGMAN et al., 2014). Além disso a norma ABNT NBR 15220 prevê placas de gesso acartonado e placas

prensadas de derivados de madeira com valores de condutividade entre 0,35 e 0,12 W/m.K respectivamente, levando em consideração uma massa específica de 0,750 e 0,500 g.cm<sup>-3</sup>, nessa ordem.

A condutividade térmica experimental foi comparada com modelos teóricos que estimam a condutividade térmica de compósitos. Na Equação 4 apresenta-se o modelo proposto por Bruggerman (ODEBIYI; ONITIRI; AKINLABI, 2018).

$$K_c = \frac{K_m}{1-\phi_f} \quad (4)$$

Onde  $K_c$  = condutividade térmica do material (W/m.K);  $K_m$  = condutividade térmica da matriz (PP) (W/m.K);  $\phi_f$  = fração volumétrica do material.

Outro modelo que foi utilizado para comparar a condutividade térmica teórica e experimental dos materiais é o modelo matemático de De Loor, que é descrito pela Equação 5 (ODEBIYI; ONITIRI; AKINLABI, 2018).

$$K_c = \frac{K_m(1+\phi_f)}{1-2\phi_f} \quad (5)$$

Onde:  $K_c$  = condutividade térmica do material (W/m.K);  $K_m$  = condutividade térmica da matriz (PP) (W/m.K);  $\phi_f$  = fração volumétrica do material.

A Tabela 6 apresenta um comparativo entre os valores teóricos e experimentais.

Tabela 6 - Condutividade térmica experimental e teórica

	Experimental (W/m.K)	Bruggerman (W/m.K)	De Loor (W/m.K)
PP/APP	0,224 ± 0,007	0,283	0,625
PP/Mica	0,249 ± 0,004	0,267	0,501
PP/TiO <sub>2</sub>	0,251 ± 0,001	0,269	0,514

Fonte: A autora (2019).

Comparando os dados observa-se que o modelo matemático de Bruggerman se aproxima mais dos valores encontrados no experimento. Esse modelo, está mais diretamente associado com a regra das misturas que o modelo de De Loo. Assim, a variação da condutividade térmica das amostras estudadas está mais relacionada com a presença dos retardantes de chama, do que com a matriz de PP. Apesar do aumento da condutividade térmica com a adição dos retardantes de chama testados mostra potencial de aplicação destas placas como isolantes térmicos, frente a outros materiais comumente usados na construção civil, como discutido anteriormente.

## 5 CONCLUSÃO

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

Quanto a massa específica das placas contendo retardantes de chama, observou-se que nas placas de PP/APP ocorreu um aumento de apenas 3,3 % da densidade quando comparado ao PP, já para as placas de PP/Mica e PP/TiO<sub>2</sub> o aumento foi de 28,4 e 24,8 %. Ao comparar estes materiais com outras matérias-primas utilizadas pela construção civil é possível afirmar que a essa propriedade não inviabiliza a utilização destas placas em aplicações associadas a construção civil.

A partir das análises termogravimétricas foi possível observar o comportamento dos diferentes materiais na presença de uma atmosfera não oxidativa. Com o auxílio deste teste pode-se notar que as diferentes cargas ocasionaram um aumento na temperatura de degradação do PP. O teor de cinzas encontrado para as placas onde foram adicionados mica e TiO<sub>2</sub> mostra a homogeneidade das mesmas, sabendo que as cargas adicionadas são inorgânicas.

O ensaio de reação ao fogo não produziu resultados satisfatórios, contrariando o esperado. A elevada fluidez do PP em contato com a chama acarretou no aumento dos tempos de queima e as cargas não foram suficientes para que ocorresse a extinção das chamas. Apesar dos resultados não terem atingido o objetivo foi possível notar que o TiO<sub>2</sub> propicia a formação de *char* sobre as placas, um bom indicativo de que com estudos mais aprofundados este aditivo possa funcionar como retardante de chama junto ao PP.

A adição dos diferentes retardantes de chama não modificou significativamente a condutividade térmica das placas comparado a condutividade térmica do PP encontrada na literatura. Os valores encontrados se aproximam dos valores de condutividade térmica calculados com base no modelo matemático de Bruggerman.

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que, nas condições testadas, estes materiais possuem características satisfatórias de isolantes térmicos. Os valores de massa específica encontrados para as placas são semelhantes ou menores quando

comparados a outros materiais amplamente utilizados na construção civil, o que permite inferir que os materiais desenvolvidos tem potencial de aplicação como placas divisórias. Estes atributos técnicos estimulam a utilização das mesmas como materiais isolantes na construção civil. Os resultados obtidos a partir do teste de chama apontam que se faz necessário estudos mais aprofundados para que seja possível a aplicação destes materiais como placas retardantes de chama.



## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Análise financeira do processo para avaliar se houve redução no custo das placas com a adição dos retardantes de chama.

Produzir placas com misturas de retardantes de chamas para melhorar os seus resultados quanto a reação ao fogo.

Fazer placas com diferentes porcentagens em massa de  $\text{TiO}_2$ , para avaliar a porcentagem ideal na composição das placas.

Realizar a mistura do PP/FR variando a temperatura de processamento no reômetro de torque.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, G. S. G.; SOUZA, W. B. **Engenharia dos polímeros: tipos de aditivos propriedades e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2015. 193 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3801-10**: Standard test method for measuring the comparative burning characteristics of solid plastics in a vertical position – Annual book of ASTM Standards, Estados Unidos, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D792-13**: Standard test method for density and specific gravity (relative density) of plastic by displacement – Annual book of ASTM Standards, Estados Unidos, 2013.

ARJMANDI, R. et al. Effects of ammonium polyphosphate content on mechanical, thermal and flammability properties of kenaf/polypropylene and rice husk/polypropylene composites. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 152, p. 484–493, out. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15220**: Desempenho térmico de edificações. Rio de Janeiro, 2003.

BAKIRI, Z.; NACEF, S.. Effect of chemical modification and improvement of polyurethane formulation: Application of thermal insulation. **Russian Journal Of Applied Chemistry**, [s.l.], v. 90, n. 3, p.474-479, mar. 2017.

BEN EVARTS. **Fire Loss In The United State During 2017** National Fire Protection Association. Quincy. Disponível em: <<https://www.nfpa.org/News-and-Research/Data-research-and-tools/US-Fire-Problem/Fire-loss-in-the-United-States>>.

BERGMAN, Theodore L. et al. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2014. Disponível em: <[https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/978-85-216-2611-4/cfi/6/2\[:vnd.vst.idref=cover\]!](https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/978-85-216-2611-4/cfi/6/2[:vnd.vst.idref=cover]!)>. Acesso em: 17 out. 2019.

BRINDEL, R. G. Atuação do agente compatibilizante em sinergia ao retardante de chama em compostos de polipropileno. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 22, 2016. Natal. **Anais** [...]. Natal, RN, 2016. p. 8656-8665, [s. l].

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 280 p.

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

CHENG, Xian-wei et al. Improvement of flame retardancy of silk fabric by bio-based phytic acid, nano-TiO<sub>2</sub>, and polycarboxylic acid. **Progress In Organic Coatings**, [s.l.], v. 112, p.18-26, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.06.025>.

CRISTALE, J. et al. Occurrence of flame retardants in landfills: A case study in Brazil. **Environmental Research**, [s. l.], v. 168, p. 420–427, jan. 2019.

EUROPEAN UNION. Lei nº 1907/2016, de 18 de dezembro de 2006. **Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)**. European Union, 18 dez. 2006. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02006R1907-20140410>>. Acesso em: 05 abr. 2019.

FENG, C. et al. Influence of zinc borate on the flame retardancy and thermal stability of intumescent flame retardant polypropylene composites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 115, p. 224–232, set. 2015.

HINDERSINN, R. R. Historical Aspects of Polymer Fire Retardance. In: **Fire and Polymers**. [s.l: s.n.]. p. 87–96, maio 1990.

FONSECA, Flávio Magno de Carvalho; PATRICIO, Patricia; ORÉFICE, Rodrigo Lambert. Efeito da incorporação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na estrutura e propriedades de blendas de polipropileno e poli(hidroxibutirato) submetidas a testes de envelhecimento acelerado. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n. 3, p.395-401, maio 2014. FapUNIFESP (SciELO).

ISO 8302: Thermal insulation determination of steady-state thermal resistance and related properties - Guarded hot plate apparatus, 1991.

KHALILI, P. et al. Development of fire retardancy of natural fiber composite encouraged by a synergy between zinc borate and ammonium polyphosphate. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 159, p. 165–172, fev. 2019.

KHANAL, S. et al. Effects of intumescent flame retardant system consisting of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate and ammonium polyphosphate on the flame retardant properties of high-density polyethylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 112, p. 444–451, set. 2018.

LI, N. et al. Influence of antimony oxide on flammability of polypropylene/ intumescent flame retardant system. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 97, p. 1737–1744, set. 2012.

MACHADO, A. O. **Desenvolvimento e caracterização de placas aglomeradas de resíduos de poliuretano skin, com diferentes retardantes de chama**. 2017. 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2017.

MARTINS, P. A. **Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS**. 2013. 152 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

MATERIAL PROPERTY DATA. **Plaster; Molded, Dry**. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=0e684bc25a1642d0a90aa-be41f59b917>>. Acesso em: 17 set. 2019.

MATERIAL PROPERTY DATA. **Polypropylene**. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a882a1c603374e278d062f106dfda95b>>. Acesso em: 11 out. 2019.

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

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

ODEBIYI, O.s.; ONITIRI, M.a.; AKINLABI, E.t.. Theoretical Investigation into the Thermal Conductivity of Particle Filled Polypropylene Composites. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.74-78, 2018. Elsevier BV.

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

PIERONI, M. C.; LEONEL, J.; FILLMANN, G. Retardantes de chama bromados: Uma revisão. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 317–326, abr. 2017.

QIN, Z. et al. Surface modification of ammonium polyphosphate with vinyltrimethoxysilane: Preparation, characterization, and its flame retardancy in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 119, p. 139–150, set. 2015.

RABELLO, M.; PAOLI, M. A. **Aditivação de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2013. 357 p.

SHEN, H.; LIU, Y. One-step synthesis of hydrophobic magnesium hydroxide nanoparticles and their application in flame-retardant polypropylene composites. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 26, n. 10, p. 2199–2205, out. 2018.

SKINNER, L. C. Distributions of polyhalogenated compounds in Hudson River (New York, USA) fish in relation to human uses along the river. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 159, n. 10, p. 2565–2574, out. 2011.

TROMBINI, R. C. **Desenvolvimento e caracterização de composições polipropileno/cargas retardantes de chama**. 2004. 233 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

UNDERWRITERS LABORATORIES. **UL 94**: Standard for safety of flammability of plastic materials for parts in devices and appliances testing, 2006.

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

VISAKH, P. M. Advances in Flame Retardant of Different Types of Nanocomposites. In: VISAKH, P. M.; ARAO, Y. (Eds.). **Flame Retardants: Polymer Blends, Composites and Nanocomposites**. [s.l.] : Springer, 2015. p. 1–14.

WEIL E. D.; LEVCHIK S. V. **Flame retardants for plastics and textiles**: practical applications. 2. ed. Munique: Hanser, 2015. 350 p.

XU, W. et al. The flame retardancy and smoke suppression effect of a hybrid containing dihydrogen phosphate anion modified reduced graphene oxide/layered double hydroxide on epoxy resin. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 32, p. 19662–19673, out. 2017.

ZHANG, Y. et al. Biomagnification of Hexabromocyclododecane (HBCD) in a coastal ecosystem near a large producer in China: Human exposure implication through food web transfer. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 624, p. 1213–1220, maio 2018.