

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS  
PROJETO FINAL DE CURSO**

**“Avaliação do efeito da Acidez de Zeólitas nas  
Propriedades de Retardância de Chama de  
Materiais Poliméricos”**

**Aluno: Guilherme Mendes Barbosa**

**Orientadores: Prof<sup>o</sup>. Dr. Marco Antonio Chaer do Nascimento**

**Dra. Simone Pereira da Silva Ribeiro**

**Rio de Janeiro  
Agosto 2017**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS**

**Avaliação do efeito da Acidez de Zeólitas nas  
Propriedades de Retardância de Chama de Materiais  
Poliméricos**

**GUILHERME MENDES BARBOSA**

**Monografia apresentada como  
exigência parcial à conclusão do  
curso de Química com Atribuições  
Tecnológicas da Universidade  
Federal do Rio de Janeiro**

**Rio de Janeiro  
Agosto 2017**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Curso: Química com Atribuições Tecnológicas  
Aluno: Guilherme Mendes Barbosa (DRE 108044847)

Orientadores: Prof. Dr. Marco Antonio Chaer do Nascimento  
Prof<sup>a</sup>. Dra. Simone Pereira da Silva Ribeiro

Título da Monografia: Avaliação do efeito da Acidez de Zeólitas nas Propriedades de Retardância de Chama de Materiais Poliméricos

Aprovado por:

---

Presidente, Prof. Dr. Marco Antonio Chaer do Nascimento  
(Instituto de Química/UFRJ)

---

Prof.

---

Prof.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar a Deus.

Agradeço a minha família pelo apoio e suporte sempre.

Agradeço aos meus professores e orientadores Marco Antonio Chaer do Nascimento, Regina Sandra Veiga Nascimento e Simone Pereira da Silva Ribeiro pelos quais tenho grande admiração.

Ao Instituto de Macromoléculas (IMA) da UFRJ, por disponibilizar os equipamentos para o processamento dos materiais poliméricos.

À professora Ana Furtado do IQ/ UERJ pela disponibilização da extrusora e ao técnico Erickson por toda a ajuda.

Ao professor Alexandre Landsmann LABEST-COPPE pela disponibilização do equipamento de calorimetria de cone e à doutoranda Monique Amaro Freitas Rocha Nascimento por toda a ajuda.

Aos meus amigos da UFRJ.

A toda estrutura do curso de Química com Atribuições Tecnológicas: Professores, Diretores e Funcionários.

A minha namorada Danielle por toda ajuda e paciência na conclusão de trabalho, sem ela não teria conseguido.

A todos aqueles que de algum modo me ajudaram neste trabalho.

*“Tudo deveria se tornar o mais simples possível, mas não simplificado”*

*Albert Einstein*

## RESUMO

Os polímeros atualmente são indispensáveis para a sociedade possuindo diversas aplicações no dia a dia. Porém, devido à sua estrutura química, possuem alta inflamabilidade, e, por isso, o estudo e a elaboração de materiais poliméricos com propriedades retardantes de chama é uma grande preocupação de pesquisadores e da indústria. A adição, à matriz polimérica, de compostos retardantes de chama é uma das formas de se obter polímeros com maior resistência à chama. No passado eram utilizados compostos organo-halogenados como aditivos retardantes de chama, contudo, estes compostos são tóxicos e, por isso, busca-se alternativas ao uso dos mesmos. Este trabalho propõe a utilização de uma formulação intumescente que é composta por uma fonte de ácido, um composto carbonífero, normalmente poli-hidroxiado, e um agente de expansão. O polifosfato de amônio (APP) tem a dupla função de fonte de ácido e de agente de expansão, enquanto que o pentaeritritol (PER) é o agente carbonífero. Essa formulação funciona como uma proteção à matriz polimérica durante o processo de queima. Por fim, a adição de zeólitas busca avaliar o efeito da força dos sítios ácidos e da estrutura cristalina das mesmas na ação sinérgica com a formulação intumescente que resultará em um acréscimo significativo das propriedades retardantes de chama. A matriz polimérica usada foi o polipropileno. Os materiais poliméricos foram processados em extrusora dupla rosca, e foram submetidos a ensaios específicos para a avaliação das propriedades retardantes de chama como: LOI (índice limite de oxigênio), queima vertical (UL-94), calorimetria de cone e análise simultânea por termogravimetria (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC). Os resultados de LOI sugerem que a estrutura cristalina das zeólitas estudadas não interfere na ação sinérgica com o APP/PER. Além disso, observou-se que o aumento da força dos sítios ácidos leva a uma diminuição da ação sinérgica com a formulação intumescente. Pelo UL-94 observou-se que a formulação intumescente atua de forma muito eficiente na proteção da matriz polimérica apesar de não ser possível observar efeito com a adição das zeólitas. Pelo TGA verificou-se que a adição das zeólitas leva a um aumento da estabilidade térmica da camada intumescente formada, devido à maior quantidade de resíduo formado. A calorimetria de cone mostra uma queda na taxa de liberação de calor.. Por fim, todos os ensaios indicaram que o aumento da força dos sítios ácidos leva a uma diminuição da ação sinérgica com a formulação intumescente estudada em polipropileno.

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1) Objetivo.....	2
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1) Processo de queima de um material.....	3
2.2) Sistemas intumescentes.....	4
2.3) Zeólitas como agentes de sinergia.....	6
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>11</b>
3.1) Materiais utilizados.....	11
3.1.1) Matriz polimérica.....	11
3.1.2) Formulação intumescente.....	11
3.1.3) Zeólitas.....	12
3.2) Processamento.....	12
3.2.1) Extrusão.....	12
3.2.2) Prensagem.....	13
3.3) Caracterização das zeólitas.....	13
3.3.1) Análise termogravimétrica (TGA).....	13
3.3.2) Determinação da acidez das zeólitas.....	13
3.4) Análise de inflamabilidade.....	14
3.4.1) Índice limite de oxigênio (LOI).....	14
3.4.2) Técnica de queima vertical (UL-94).....	15
3.4.3) Calorímetro de cone por perda de massa (CCPM).....	16
3.5) Análise Simultânea TGA/DSC.....	18
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>19</b>
4.1) Caracterização das zeólitas.....	20
4.1.1) Análise termogravimétrica (TGA).....	20
4.1.2) Determinação da acidez das zeólitas.....	22
4.2) Análise de inflamabilidade.....	24
4.2.1) Índice limite de oxigênio (LOI).....	24

4.2.2)	Técnica de queima vertical (UL-94).....	27
4.2.3)	Calorímetro de cone por perda de massa (CCPM).....	29
4.3)	Análise Simultânea TGA/DSC.....	32
<b>5 – CONCLUSÕES.....</b>		<b>39</b>
<b>6 – BIBLIOGRAFIA.....</b>		<b>40</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de queima de um polímero.....	3
Figura 2 – Esquema da formação da camada intumescente protegendo a matriz polimérica.....	5
Figura 3 – Esquema de reação entre APP e PER.....	6
Figura 4 – Esquema da estrutura cristalina de uma Zeólita Y.....	8
Figura 5 – Cavidades $\alpha$ e $\beta$ das zeólitas faujasíticas.....	9
Figura 6 – Esquema da estrutura cristalina de uma Zeólita do tipo mordenita.....	10
Figura 7 – Equipamento utilizado para medir o índice limite de oxigênio.....	15
Figura 8 – Esquema do processo de prensagem.....	16
Figura 9 – Equipamento de calorimetria de cone por perda de massa (CCPM) - FTT-0014/2012.....	17
Figura 10 – Equipamento SDT Q 600.....	19
Figura 11 – Curva TG das zeólitas Y e Mordenita.....	21
Figura 12 – Curvas de TPD para as zeólitas.....	23
Figura 13 – Corpos de prova de PP + APP/PER + HY antes e após o ensaio de LOI: (a) corpo de prova PP + APP/PER + HY antes do ensaio de LOI; (b) corpo de prova PP + APP/PER + HY 36% (resultado positivo) (c) Corpo de prova PP + APP/PER + HY 37% (resultado negativo).....	26
Figura 14 - Corpos de prova de PP + NaY e PP + APP/PER + NaY antes e após o ensaio de UL-94. (a) e (c) corpo de prova do PP + NaY antes do ensaio de UL-94; (b) e (d) corpos de prova do PP + APP/PER + HY depois do ensaio de UL-94.....	28
Figura 15 – Curvas de HRR das amostras sem formulação intumescente.....	30

Figura 16 – Curvas de HRR das amostras com formulação intumescente.....	30
Figura 17 – Corpos de prova antes e depois do ensaio de calorimetria de cone: (a) corpo de prova do PP + NaY antes do ensaio; (c) corpo de prova de PP + APP/PER + NaY antes do ensaio de Calorimetria de cone; (b) corpos de prova do PP + NaY depois do ensaio e (d) corpos de prova de PP + APP/PER + NaY depois do ensaio de Calorimetria de cone.....	31
Figura 18 – Curvas TG da série de compósitos sem a formulação intumescente.....	32
Figura 19 – Curva TG dos compósitos com formulação intumescente.....	33
Figura 20 – Curvas de DSC da série de polímeros sem formulação.....	34
Figura 21 – Curvas de DSC da série de polímeros com formulação.....	35
Figura 22 – Comparação entre a curva TG experimental e a teórica da formulação intumescente.....	36
Figura 23 – Comparação entre a curva TG experimental e a teórica da formulação intumescente acrescida das zeólitas.....	37
Figura 24 – Comparação da curva TG teórica <i>versus</i> a experimental considerando a adição da formulação e a adição da formulação com as zeólitas.....	38

## **INDICE DE TABELAS**

Tabela 1 – Características dos poros de algumas zeólitas.....	8
Tabela 2 – Propriedades do polipropileno (PP) descritas pelo fornecedor.....	11
Tabela 3 – Propriedades das Zeólitas Faujasita Y e mordenita descritas pelo fabricante.....	12
Tabela 4 – Critérios de classificação para o ensaio de UL-94.....	16
Tabela 5 – Equações usadas para calcular as curvas TG teóricas.....	19
Tabela 6 – Valores de acidez das zeólitas.....	22
Tabela 7 – Resultados de LOI dos materiais compósitos produzidos e da matriz polimérica.....	24
Tabela 8 – Classificação UL-94 das amostras.....	27
Tabela 9 – Resultados de média de tempo de ignição e média da taxa de liberação de calor (HRR) para o polímero puro e para o polímero adicionado das zeólitas com e sem a formulação intumescente.....	29

## 1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais com propriedades retardantes de chama tem uma importância histórica com seu início 450 anos antes de Cristo visto que acidentes e tragédias associadas a incêndios causam prejuízos a humanidade desde o início dos tempos. Podemos citar na História os egípcios que utilizavam sais duplos de sulfato de alumínio e potássio com o objetivo de reduzir a inflamabilidade da madeira e também os romanos que utilizavam estes sais com vinagre na madeira também com o objetivo de reduzir a sua inflamabilidade (Comes-Franchini *et al.*, 2011).

Os polímeros atualmente são indispensáveis para a sociedade, tendo amplo uso no cotidiano. Contudo, devido à sua estrutura química, possuem alta inflamabilidade. Assim, o desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades retardantes de chama tem sido uma grande preocupação de pesquisadores e da indústria. Uma das formas de melhorar tais propriedades é através da introdução de aditivos retardantes de chama.

Retardantes de chama que utilizam derivados organo-halogenados em sua composição liberam subprodutos tóxicos durante a combustão sendo prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (Souza *et al.*, 2016). Sendo assim, esses compostos já foram banidos do EUA e Europa, por sua alta toxicidade.

Uma nova alternativa ao uso dos aditivos organo-halogenados são os sistemas intumescentes. Quando sujeitas a altas temperaturas, as formulações intumescentes são capazes de formar uma camada carbonácea intumescente superficial, que impede a transferência de calor, oxigênio e combustível, cessando a chama (Lewis, 1998). Contudo, essas formulações sozinhas não levam às propriedades retardantes de chama almejadas comercialmente, e por isso, o uso de agentes de sinergia tem grande importância.

Trabalhos na literatura sobre materiais poliméricos contendo formulações intumescentes têm mostrado que a incorporação de argilas e zeólitas do tipo faujasitas, Y, e 4A, leva a efeitos sinérgicos que incrementam as propriedades retardantes de chama do material polimérico, atingindo boas propriedades retardantes de chama (Bourbigot, 1993, Ribeiro, 2007). Apesar da reação de esterificação entre o ácido gerado e o composto carbonífero que é poli-hidroxilado, ser uma das etapas iniciais para a formação da camada intumescente, o efeito da influência da acidez das zeólitas na ação sinérgica com a formulação intumescente composta por APP e PER, ainda não está estabelecida na literatura.

Desta forma, Este trabalho propõe a introdução de uma formulação intumescente composta por uma fonte de ácido e agente de expansão, que neste caso é o polifosfato de amônio (APP) e um composto carbonífero, que no caso específico é o pentaeritritol (PER) juntamente com zeólitas sódicas do tipo mordenita e faujasita em uma matriz polimérica de polipropileno. Além destas, foram utilizadas faujasitas contendo sítios ácidos de Bronsted. Desta forma, buscou-se observar o efeito da força dos sítios ácidos das zeólitas e da estrutura das mesmas na ação sinérgica com a formulação intumescente. Considerando que os precursores da camada intumescente são ésteres de fosfato, originados pela reação entre o ácido gerado e composto carbonífero que é poli-hidroxiado, este trabalho propõe a verificação do efeito da acidez e da estrutura de zeólitas na formação da camada intumescente quando incorporada ao polipropileno.

## **1.1 – Objetivo**

Este trabalho tem dois objetivos principais, e estão listados abaixo:

- . Verificar o efeito da estrutura cristalina das zeólitas na ação sinérgica com uma formulação intumescente composta por polifosfato de amônio e pentaeritritol em uma matriz polimérica de polipropileno, utilizando a mordenita e a faujasita, Y, ambas na forma sódica.
- . Avaliar o efeito do aumento do número de sítios ácidos e da força ácida na ação sinérgica entre as zeólitas do tipo faujasita , Y, e a formulação intumescente compostas por APP e PER em polipropileno, que poderá levar ao aumento das propriedades retardantes de chama.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são descritos alguns trabalhos da literatura que têm relevância na área de materiais poliméricos com propriedades retardantes de chama contendo uma formulação intumescente.

Primeiramente é descrito como ocorre o processo de queima de um material, de maneira geral, e como os materiais retardantes de chama podem reduzir a sua inflamabilidade. Em seguida, são descritos os sistemas intumescentes, seu modo de ação e como as zeólitas atuam como agentes de sinergia afetando as propriedades retardantes de chama. Na última parte, são descritas e apresentadas as estruturas cristalinas das zeólitas utilizadas nesse trabalho.

### 2.1 - Processo de Queima de um Material

Os polímeros são muito usados no dia a dia. São constituídos basicamente de estruturas longas formadas pela ligação de átomos de carbono e hidrogênio em grandes cadeias, sendo dessa forma, altamente combustíveis e possibilitando o início e a propagação de incêndios (Latoutid *et al.*, 2009; Siqueira *et al.*, 2016).

De uma forma geral, o processo de queima de um polímero pode ser descrito em cinco etapas: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e propagação, e extinção. A Figura 1 abaixo ilustra o processo de queima de um polímero (Gallo e Agnelli, 1998).

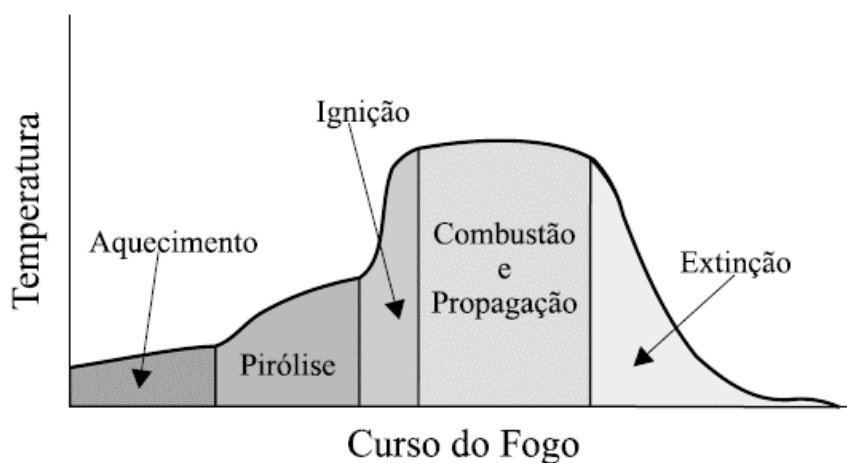


Figura 1 – Processo de queima de um polímero. (Gallo e Agnelli, 1998).

O processo de queima de um polímero inicia com a etapa de aquecimento, onde é fornecido progressivamente ao material calor oriundo de uma fonte externa de modo que a temperatura seja aumentada.

Na segunda etapa acontecem as reações de pirólise, onde os diferentes componentes do polímero se decompõem. Como resultado final ocorre a formação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular e radicais livre (H. e HO.) altamente reativos. Essas espécies se dirigem à superfície do material, chamada também de zona de queima gasosa, onde entram em contato com o oxigênio e se inicia a etapa de ignição.

Na etapa de ignição, as reações liberam grande quantidade de energia e dependem basicamente das temperaturas de ignição e de autoignição e do índice de oxigênio (concentração mínima de oxigênio necessária para sustentar a combustão). Esse calor liberado propaga o fogo através de retro-alimentação térmica, tornando o processo da queima irreversível e sustentando os processos de pirólise e de ignição. Quando as quantidades de combustível ou de oxigênio atingem valores insuficientes para sustentar o processo de retro-alimentação inicia-se a etapa de extinção do processo de queima (Gallo e Agnelli, 1998; Ribeiro, 2012).

## **2.2 – Sistemas intumescentes**

Intumescência pode ser definida como o ato de inchar ou aumentar de volume. No caso de polímeros com propriedades intumescentes, é o ato de incorporar ao polímero agentes de expansão com o objetivo de inchar a camada carbonácea formada pela formulação intumescente de modo a aumentar a eficiência nas propriedades de barreira (Bourbigot e Duquesne, 2008).

Sistemas intumescentes são usados desde a década de 70 com diversas finalidades. Entretanto, somente a partir da década de 80 começaram os estudos do uso das propriedades de intumescência em matrizes poliméricas, com os trabalhos de Camino *et al.*, 1984, 1985.

As formulações intumescentes são formadas basicamente por três componentes. O primeiro pode ser um ácido inorgânico ou um composto que gere espécies ácidas quando degradado termicamente entre 100 e 250 °C, como o polifosfato de amônio (APP). O segundo trata-se de um agente carbonífero, que são compostos poli-hidroxilados, como o pentaeritritol. E por fim, a formulação possui um agente de expansão que provoca o inchamento do sistema por liberar gases não inflamáveis, como a amônia, quando se

decomposição em determinada temperatura. O polifosfato de amônio também é um agente de expansão por liberar amônia ao se decompor. Portanto, ele possui a dupla função de fonte de ácido e de agente de expansão (Lewis, 1998; Bourbigot e Duquesne, 2008).

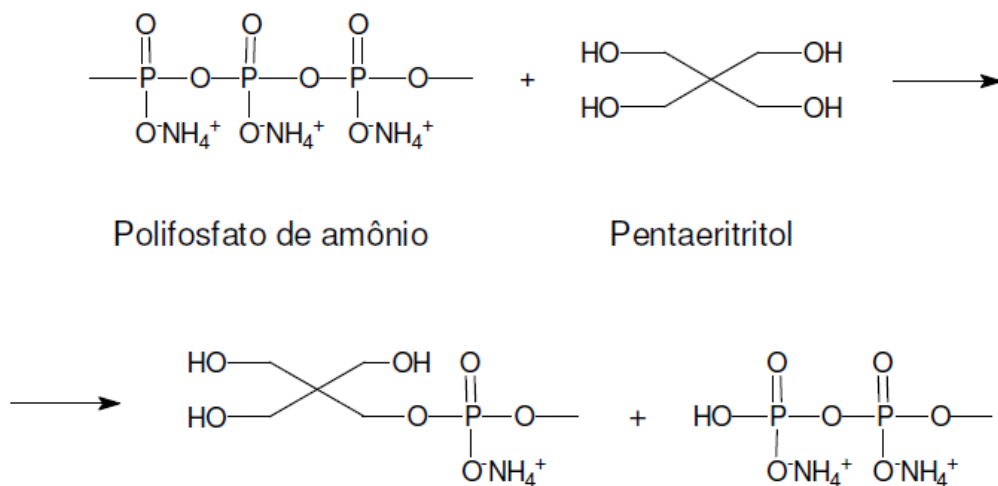
O uso de formulação intumescente na matriz polimérica tem o objetivo de proteger o polímero da ação da chama. Ela age cessando a transferência de calor e de massa do sistema por formar uma camada superficial carbonácea denominada *char*. Essa ação de diminuir a transferência de massa limita o fluxo de hidrocarbonetos combustíveis da pirólise para a zona de queima gasosa, e também diminui o fluxo de oxigênio que chega ao polímero (Bourbigot, *et al.*, 1993). A Figura 2 ilustra bem esse processo.



**Figura 2** – Esquema da formação da camada intumescente protegendo a matriz polimérica (Estevão, 2002).

O sistema formado pelo polifosfato de amônio (APP) e pentaeritritol (PER) é um dos mais utilizados como formulação intumescente. O mecanismo reacional de formação da camada intumescente é bastante complexo, e ainda não entendido por completo. Entretanto, alguns autores propuseram diferentes conjuntos de reações químicas envolvidas no processo de interação entre o grupo fosfato do APP e a hidroxila do pentaeritritol, que seria a etapa inicial de formação da camada intumescente. A Figura 3 ilustra esta formação de ésteres de fosfato pela fosforilação do pentaeritritol a partir do APP, proposta por Carmino *et al.*, 1985.





**Figura 3** – Esquema de reação entre APP e PER (Carmino *et al.*, 1985)

O mecanismo de formação de uma camada intumescente tem muitas etapas e é extremamente complexo. O mecanismo de formação e os fatores que provocam e influenciam na eficácia da retardância de chama não estão completamente caracterizados e explicados. A camada intumescente é um material complexo, com um número considerável de propriedades que precisam ser melhor estudadas para o desenvolvimento de camadas carbonáceas mais eficientes em polímeros mais específicos (Lewin, 2005).

### 2.3 – Zeólitas como Agentes de Sinergia

Ramos (2015) define sinergia como *fenômeno da combinação de dois ou mais aditivos de forma que o resultado dessa combinação seja maior do que a soma dos resultados que esses aditivos teriam individualmente*. Desta forma, é um conceito amplo que pode ser utilizado em qualquer área onde haja a mistura de dois ou mais aditivos, incluindo as formulações intumescentes.

Muitos trabalhos descrevem a ação sinérgica entre uma formulação intumescente e montmorilonitas ou as zeólitas do tipo Y ou 4A. Nestes trabalhos observou-se que a presença de zeólitas eleva a estabilidade térmica do *char*, aumentando as propriedades retardantes de chama. Isso ocorre devido à formação de espécies aluminofosfóricas e silicofosfóricas que atuam estabilizando a estrutura do *char* (Estevão *et al.* 2004, 2005, Bourbigot, *et al.* 1996)

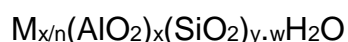
Zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos hidratados que se organizam na forma de estruturas cristalinas tridimensionais como tetraedros de SiO<sub>4</sub> e de AlO<sub>4</sub>,

ligados entre si pelos átomos de oxigênio posicionados nos quatro vértices do tetraedro. São estruturas onde as cargas negativas dos tetraedros de  $\text{AlO}_4$  são compensadas pelas cargas positivas dos cátions de metais alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), alcalinos terrosos ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}^+$ ), entre outros (Guisnet e Ribeiro, 2004).

As zeólitas apresentam estruturas que possuem uniformidade no tamanho e na forma das suas cavidades. Outros materiais adsorventes como a sílica gel e o carvão ativado não possuem dimensões regulares e comparados às zeólitas.

As zeólitas possuem estruturas tridimensionais variadas organizadas em superestruturas com um sistema poroso uni-, bi- ou tridimensional que a caracteriza como uma estrutura que possui canais em todas as dimensões aumentando a mobilidade das moléculas no seu interior delas e diminuindo a probabilidade de bloqueio de canais (Shizato, 2007; Luna, 2001).

De uma forma geral, as zeólitas podem ser representadas como:



Nesta representação, M é um cátion com valência n. Pela Regra de Loewenstein, y/x deve ter sempre valor maior ou igual a um, de modo que os cátions  $\text{Al}^{+3}$  não ocupem sítios adjacentes. A soma (x+y) corresponde ao número total de tetraedros na cela unitária da zeólita que é definida como a menor estrutura que pode representar a zeólita. O cristal é formado pela repetição dessas celas unitárias (Shizato, 2007; Luna, 2001).

As zeólitas são classificadas pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). São classificadas de acordo com o tamanho dos seus microporos em: poros pequenos (< 4 Å), médios (4 - 6 Å), grandes (6 - 8 Å), ou supergrandes (> 8 Å). Zeólitas com poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas. A Tabela 1 mostra as características dos poros de algumas zeólitas.

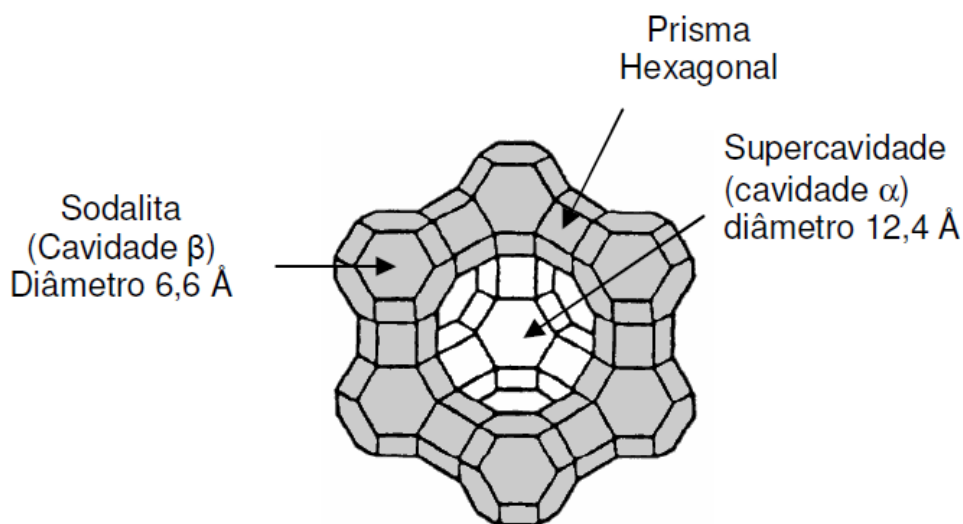
**Tabela 1** - Características dos poros de algumas zeólitas (Adaptado de Ribeiro, 2012).

Poros		Nome Comum	Sigla Estrutural	Dimensionalidade <sup>1</sup>
Tamanho	Diâmetro (Å)			
Pequeno	4,1	Zeólita 4A	LTA	3
Grande	7,4	Zeólita Y	FAU	3
Grande	6x7 <sup>2</sup>	Mordenita	MOR	1

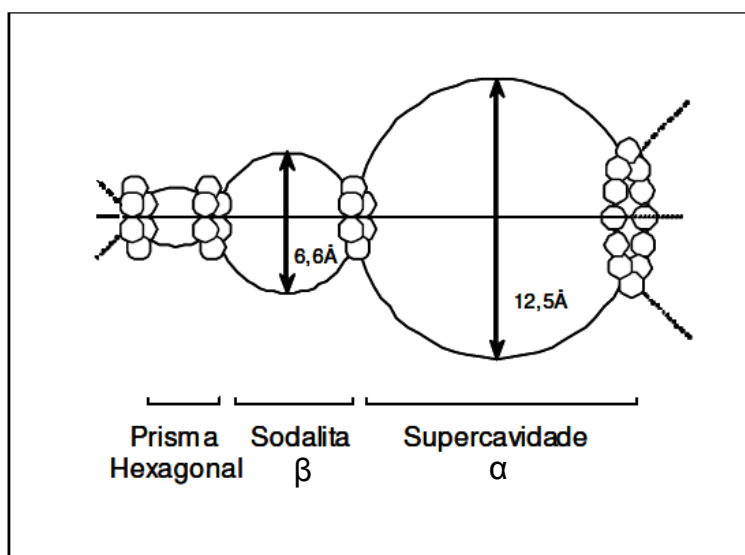
1 - Dimensionalidade 1= canais unidirecionais, 2 = canais cruzados, 3= canais nas três direções x, y e z

2 - Diâmetro – os poros principais da mordenita tem forma elíptica e por isso tem duas dimensões

As zeólitas Y possuem dois sistemas de canais tridimensionais: somente com supercavidades ou cavidades  $\alpha$ , que se ligam por anéis de 12 membros, com diâmetro de 7,4 Å e diâmetro interno de 12,4 Å ou por cavidades  $\beta$  e  $\alpha$  alternadas, separadas por aberturas de 2,2 Å (anéis de 6 membros). O sistema de canais alternado possui diâmetro muito pequeno. Desta forma, o acesso de moléculas está geralmente restrito aos primeiros canais. Sua estrutura pode ser vista esquematicamente na Figura 4 e a Figura 5 mostra esquematicamente as cavidades  $\alpha$  e  $\beta$  (Monteiro, 1995).



**Figura 4** – Esquema da estrutura cristalina de uma Zeólita Y (Ribeiro, 2012)



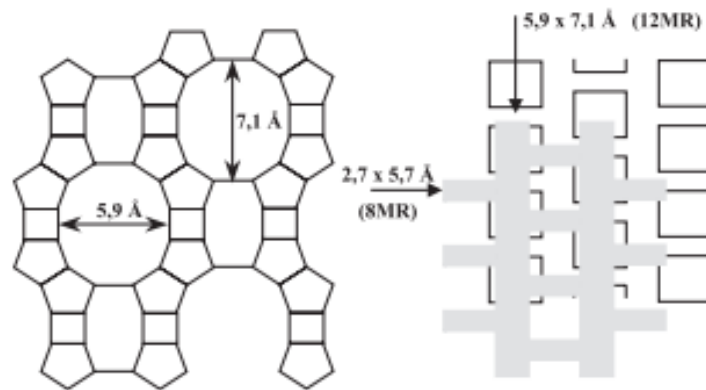
**Figura 5** - Cavidades  $\alpha$  e  $\beta$  das zeólitas faujasíticas (Adaptado de Monteiro, 1995).

As zeólitas possuem características muito particulares e, desta forma, desempenham um papel muito importante na catálise de diversas reações, principalmente na área da petroquímica. As zeólitas, principalmente do tipo faujasita e 4A, vêm sendo estudadas para o uso como agentes de sinergia em formulações intumescentes, de modo a desenvolver materiais poliméricos com características retardantes de chama cada vez mais adequadas ao uso a que se destina o polímero (Bourbigot e Duquesne, 2007; Bourbigot e Flambard, 2002).

Apesar de diversos trabalhos na literatura mostrarem que zeólitas do tipo faujasita e 4A atuam como agentes de sinergia em formulações intumescentes, catalisando as reações de formação da camada carbonácea intumescente, e em um segundo momento aumentando a sua estabilidade térmica, ainda não foi discutida o efeito da acidez das zeólitas nesta ação sinérgica (Le Bras *et al.*, 1998).

Alguns trabalhos na literatura demonstram que a mordenita também pode atuar como agente de sinergia, catalisando a formação da camada carbonácea e aumentando a sua estabilidade térmica, através da formação de espécies aluminossilicofosfóricas (Bourbigot *et al.*, 1996). Alguns poucos trabalhos discutem o efeito da estrutura das zeólitas na ação sinérgica para a formação da camada carbonácea, e indicam que zeólitas com alta razão Si/Al levam a uma diminuição das propriedades retardantes de chama (Bourbigot *et al.*, 1996). Apesar da estrutura das zeólitas ter sido considerada na avaliação da ação sinérgica, principalmente, em relação a razão Si/Al, a influência da acidez não foi considerada (Le Bras *et al.*, 1998; Bourbigot e Flambard, 2002).

As mordenitas possuem canais primários, em forma elíptica, com dimensões de (7,0 x 6,5) Å. Os canais secundários possuem dimensão de (2,7 x 5,7) Å, e, por isso, são inacessíveis para a maioria dos compostos orgânicos, tornando o sistema poroso da mordenita unidimensional. A Figura 6 apresenta o esquema da estrutura cristalina da mordenita.



**Figura 6** – Esquema da estrutura cristalina de uma Zeólita do tipo mordenita (Pergher *et al.*, 2005; Simoncic e Armbruster, 2004)

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, dividido em cinco partes, são descritos os materiais e métodos utilizados ao longo deste trabalho de pesquisa. Na primeira parte são apresentadas a matriz polimérica, a formulação intumescente e as zeólitas utilizadas. Em seguida é descrita a metodologia utilizada no processamento dos materiais avaliados neste trabalho. Na terceira parte é descrito o procedimento de caracterização das zeólitas. Na sequência são descritos os ensaios realizados para avaliação da inflamabilidade dos materiais compósitos. E por fim, na última parte, é descrita a metodologia utilizada para a análise térmica das amostras.

#### 3.1 – Materiais utilizados

##### 3.1.1 – Matriz Polimérica

A matriz polimérica utilizada neste trabalho foi o polipropileno (PP), fornecido pela Braskem sob o código EP 448R e com as propriedades descritas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Propriedades do polipropileno (PP) descritas pelo fornecedor

<b>Código neste trabalho</b>	<b>Código do fabricante</b>	<b>Densidade</b> g/cm <sup>3</sup>	<b>Fabricante</b>
<b>PP</b>	EP 448R	0,900	Braskem

##### 3.1.2 – Formulação Intumescente

Os materiais utilizados como formulação intumescente foram o polifosfato de amônio (APP) e o pentaeritritol (PER). O APP atua como fonte de ácido e agente de expansão e foi fornecido pela Clariant com o código de Exolit AP422. O PER atua como agente carbonífero e foi fornecido pela Sigma Aldrich. Todos os compósitos poliméricos com a formulação Intumescente foram preparados usando-se uma concentração de 30% em massa da formulação e APP/PER na proporção mássica de 3:1. Nestas condições é obtida a máxima eficiência em compósitos à base de poliolefina (Bourbigot, 1996).

##### 3.1.3 – Zeólitas

As zeólitas utilizadas neste trabalho para a avaliação do efeito da estrutura cristalina na ação sinérgica com a formulação intumescente foram a Mordenita e a faujasita do tipo Y fornecidas pela Zeolyst na forma sódica, com os códigos de CBV10A e CBV100, respectivamente. Para avaliar o efeito da acidez na sinergia foram utilizadas faujasitas do tipo Y, com  $H_3O^+$  como cátions de compensação, sob os códigos CBV400 e CBV760 fornecidos também pela Zeolyst. A CBV 760 já foi vendida desaluminizada e foi utilizada para avaliar o efeito da força do sítio ácido. As propriedades descritas pelo fabricante estão na Tabela 3.

**Tabela 3** – Propriedades das Zeólitas Faujasita Y e mordenita descritas pelo fabricante

Zeólita	Cátion de compensação	Razão molar	Na <sub>2</sub> O	Área específica	Código do Fabricante	Código neste trabalho
		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	m <sup>2</sup> /g		
Y	Na	5,1	13,0	900	CBV100	NaY
Y	H	5,1	2,8	730	CBV400	HY
Y	H	60	0,03	780	CBV760	HYdes
<b>Mordenita</b>	Na	13	6,5	425	CBV10A	NaMo

## 3.2 – Processamento

### 3.2.1 – Extrusão

Os materiais compósitos foram obtidos através do processamento da matriz polimérica e dos aditivos em extrusora dupla rosca HAAKE PolyLab OS RheoDrive 7. A rotação da rosca foi de 300 rpm. A extrusora possui quatro zonas de aquecimento que foram mantidas nas seguintes temperaturas: zona 1 = 95 °C, zona 2 = 135 °C, zona 3 = 170 °C, zona 4 = 180 °C, zona 5 = 190 °C e zona 6 = 190 °C.

### **3.2.2 – Prensagem**

As prensagens do polipropileno e dos compósitos contendo este polímero foram realizadas em uma prensa Carver, na temperatura de 220 °C, durante 10 minutos, sendo 4 minutos com a pressão de 6560 lbf e 6 minutos com a pressão de 13120 lbf. Em seguida, foram levadas para a prensa fria sob a pressão de 15.000 lbf. Os corpos de prova produzidos tinham a dimensão de 100 mm X 100 mm e 3 mm de espessura. Esses corpos de prova foram utilizados nos ensaios de retardância de chama.

### **3.3 – Caracterização das zeólitas**

#### **3.3.1 – Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica é uma técnica que permite determinar, em função da temperatura, a variação de massa da amostra. No caso específico, avaliou-se a estabilidade térmica das zeólitas. O equipamento utilizado foi o TGA SDT Q600 da TA Instruments e cerca de 15 mg de cada amostra foram submetidos a uma variação de temperatura de 35 °C até 950 °C com a taxa de aquecimento de 40 °C/min e a vazão de 50 mLmin<sup>-1</sup> de ar sintético. As panelinhas utilizadas foram de platina.

#### **3.3.2 – Determinação de acidez das zeólitas**

A técnica utilizada para determinar a acidez das zeólitas estudadas foi dessorção de amônia à temperatura programada (TPD–NH<sub>3</sub>). Nesta técnica a molécula de amônia reage com os sítios ácidos das zeólitas e é dessorvida através de um gradiente de temperatura previamente programado. Assim, através da quantidade de amônia dessorvida determina-se a acidez de cada zeólita, e, através, da temperatura de dessorção da amônia nos sítios ácidos é possível relacionar a força ácida destes sítios, isto é, quanto mais alta a temperatura de dessorção maior a força ácida dos sítios.

O equipamento utilizado para o TPD–NH<sub>3</sub> foi o da marca Zeton-Altamira, modelo AMI-90, com detector de condutividade térmica. As amostras foram calcinadas anteriormente a 500 °C a 10 °C/min para eliminar qualquer matéria orgânica. Em seguida, no equipamento as amostras foram pré-tratadas a 500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min com isoterma a 500 °C por 50 minutos sob fluxo de hélio à 30mL/min.



Posteriormente, a amostra foi resfriada a 175 °C, quando ocorreu a quimissorção da NH<sub>3</sub>, por meio de pulsos com volumes fixos deste gás. O processo de dessorção se deu entre 175 °C e 500 °C, a 10 °C/min, com isoterma por 120 minutos a 500 °C com fluxo de Hélio a 30mL/min.

### **3.4 – Análise de inflamabilidade**

#### **3.4.1 – Índice limite de oxigênio (LOI)**

Este ensaio permite determinar a concentração máxima de oxigênio, em uma mistura deste gás com nitrogênio, na qual o corpo de prova não mantém o processo de combustão, ou seja, a queima. É normalizado de acordo com o procedimento padrão ASTM D2863. O equipamento é Fire Testing Technology (FTT) mostrado na Figura 7.

Para determinar a concentração máxima de oxigênio na qual o corpo de prova não mantém o processo de queima, o ensaio é repetido quantas vezes forem necessárias até que haja combustão por mais de 3 minutos, ou até que o corpo seja consumido mais do que 50% do seu volume original. O valor do LOI será o imediatamente anterior ao resultado em que houve a queima por mais de 3 minutos ou consumo de mais de 50%. Este resultado deve ser obtido por duas vezes consecutivas, entretanto resultados contrários consecutivos são anulados.

Neste ensaio foram utilizados corpos de prova com as dimensões de 100 mm x 7 mm e 3 mm de espessura. Esses corpos de prova foram cortados a partir da placa originalmente obtida após o processo de prensagem, mencionada no item 3.2.2.

Durante o teste os corpos de prova são expostos a uma chama de propano de tamanho normatizado com teor de oxigênio previamente aferido conforme o procedimento padrão.



**Figura 7** – Equipamento utilizado para medir o índice limite de oxigênio (Ribeiro, 2007)

### 3.4.2 – Técnica de queima vertical (UL-94)

Este ensaio permite determinar a capacidade de um material propagar a chama na direção vertical, direção mais favorável à propagação da chama. Esta técnica é normalizada pela publicação UL 94 da Underwriters Laboratories.

O ensaio foi realizado com corpos de prova com as dimensões de 100 mm X 13 mm e 3 mm de espessura. Esses corpos de prova foram cortados a partir da placa originalmente obtida após o processo de prensagem (item 3.2.2). A Figura 8 apresenta o esquema do ensaio.

O corpo de prova foi exposto a uma chama de propano por 10 segundos. Após esse tempo ocorreram duas situações:

- O corpo de prova auto extinguiu a chama em até 2 segundos. Neste caso, a chama foi reaplicada por mais 10 segundos;
- O corpo de prova continuou em combustão. Neste caso, a chama não foi aplicada novamente.

Durante o teste foram registradas as seguintes informações:

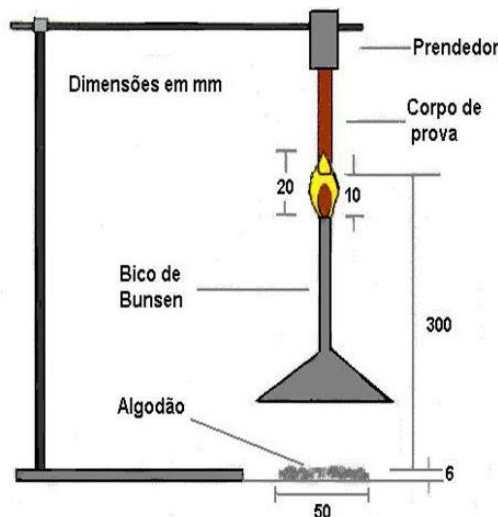
- t1, tempo de duração da chama após a primeira aplicação;
- t2, tempo de duração da chama após a segunda aplicação;
- t3, tempo de duração da chama mais a incandescência após a segunda aplicação;
- Se o corpo de prova queimou até o prendedor.

- Se o corpo emitiu gotas ou fagulhas que incendiaram o algodão.

O ensaio foi realizado em 5 corpos de prova para cada amostra. Em seguida os resultados foram comparados com os parâmetros da Tabela 4, com a finalidade de classificar a amostra.

**Tabela 4 – Critérios de classificação para o ensaio de UL-94**

<b>Critérios</b>	<b>V0</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>
Valores individuais de t1 e t2 para os 5 CP	<10s	<30s	<30s
(t1+t2) para os 5 CP	<50s	<250s	<250s
Valores de t3	<30s	<60s	<60s
Queima até o prendedor	Não	Não	Não
Queima do algodão	Não	Não	Sim



**Figura 8 – Esquema do processo de prensagem (Adaptado de Ribeiro, 2012)**

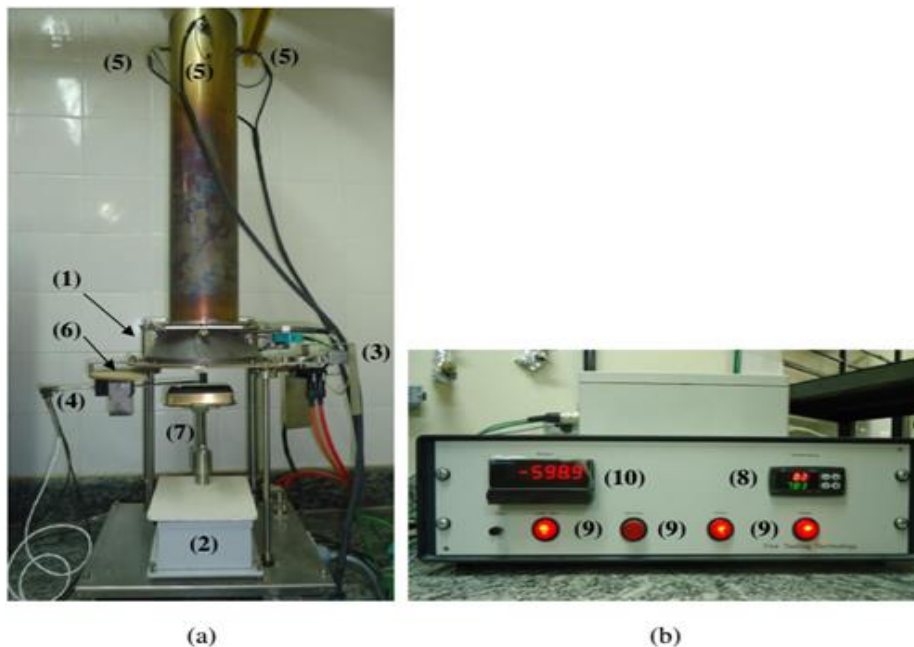
### 3.4.3 – Calorimetria de cone por perda de massa (CCPM)

A calorimetria de cone é um dos testes de laboratório que melhor reproduz condições de incêndio. Através deste ensaio obteve-se o tempo de ignição das amostras ( $t_i$ ) e a taxa de liberação de calor, HRR (Heat Release Rate).

O ensaio de calorimetria de cone foi realizado no equipamento FTT-0014/2012, apresentado na Figura 9, onde um fluxo de calor é emitido por um aquecedor radiante de forma cônica que produz um fluxo de calor praticamente uniforme ao longo da superfície da amostra. Foram seguidas as normas ASTM E1354-11B, ISO 17554 e ISO 13927 que

normatizam a calibração do aparelho e as regras específicas deste ensaio. As análises foram feitas em triplicata, e os resultados que serão apresentados são as respectivas médias aritméticas.

De acordo com a norma, três corpos de prova deverão ser testados em um fluxo de calor, no caso específico foi de 50 kW/m<sup>2</sup>, que corresponde ao calor liberado em incêndios bem desenvolvidos (Schartelk, et al., 2005). Gases voláteis da amostra aquecida são inflamados por uma faísca de ignição elétrica. Os gases de combustão são recolhidos por um exaustor para análise posterior. O princípio para a medição da taxa de liberação de calor está baseado no princípio de que o calor bruto de combustão de qualquer material orgânico está diretamente relacionado com a quantidade de oxigênio necessário para a combustão completa (Huggett, 1980).



**Figura 9** – Equipamento de calorimetria de cone por perda de massa (CCPM) - FTT-0014/2012 (Rocha, 2014)

Legenda: (a) conjunto do cone - constituída de (1) aquecedor, (2) célula de carga, (3) ignição por faísca, (4) medidor de fluxo, (5) três termopares de controle, (6) mecanismo de obturador térmico e (7) suporte para amostras horizontais - e (b) a unidade de controle - contendo (8) um controlador de temperatura de leitura digital; (9) interruptores para alimentação, ignição, célula de carga e aquecedor cônico; e (10) controlador com leitura digital da célula de carga e tara eletrônica.

**3.5 – Análise Simultânea TGA/DSC** A análise simultânea termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma boa ferramenta no estudo de materiais retardantes de chama. Apesar de não ser um ensaio específico para esta finalidade, pode indicar a eficiência da ação sinérgica das zeólitas nos materiais analisados através dos dados de deslocamento da temperatura de decomposição e de formação de resíduos em altas temperaturas. Além disso, quando a amostra sofre uma transição exotérmica ou endotérmica, a troca de calor envolvida na transição é registrada pelo equipamento, o que permite calcular a entalpia envolvida em cada transição através da área dos picos. No caso específico pode-se avaliar a entalpia envolvida na combustão dos compósitos produzidos.

Para esta análise os compósitos já prensados conforme descrito no item 3.2.2, foram moídos em moinho criogênico Fritsh, modelo Pulverisette 14 para garantir maior homogeneidade da amostra. Posteriormente, foram analisadas no equipamento SDT Q 600 (Figura 10), da TA instruments, em uma faixa de temperatura de 35 °C a 950 °C a uma taxa de aquecimento de 40 °C/min. A análise foi feita em ambiente de ar sintético a uma vazão de 50 mL/min e com panelinhas de alumina.

Além da avaliação do deslocamento da temperatura de decomposição e percentual de resíduo formado em alta temperatura, as curvas de TG obtidas para os componentes puros e/ou para determinadas misturas foram usadas para calcular curvas térmicas teóricas da degradação para uma determinada amostra. As curvas teóricas foram, então, comparadas às experimentais de modo a se detectar desvios entre estas curvas. Os desvios entre as curvas teóricas e as curvas experimentais podem ser considerados como uma indicação de sinergia entre os aditivos e entre os aditivos e a matriz polimérica. As curvas teóricas da perda de massa [Mteo (T)] foram calculadas de acordo com as equações mostradas na Tabela 5. As siglas M (T) representam as curvas experimentais obtidas para os componentes subscritos. Este método já foi documentado na caracterização de efeitos sinérgicos entre aditivos (Bourbigot et. al., 1996, Ribeiro, 2007).



**Figura 10** – Equipamento SDT Q 600

**Tabela 5** – Equações usadas para calcular as curvas TG teóricas.

Efeito Estudado	Equações
1 Sinergismo entre APP e PER	$M_{teo}(T) = 0,75M_{APP}(T) + 0,25M_{PER}(T)$
2 Sinergismo entre a zeólita e a formulação intumescente APP/PER	$M_{teo}(T) = 0,91M_{APP/PER}(T) + 0,09M_{zeólita}(T)$
3 Sinergismo entre a zeólita e a mistura polimérica intumescente	$M_{teo}(T) = 0,67M_{polímero}(T) + 0,30M_{APP/PER}(T) + 0,03M_{zeólita}(T)$

\* $M_{APP}(T)$ ,  $M_{PER}(T)$ ,  $M_{APP/PER}(T)$ ,  $M_{zeólita}(T)$  e  $M_{polímero}(T)$  são obtidos experimentalmente pelas curvas de TGA.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

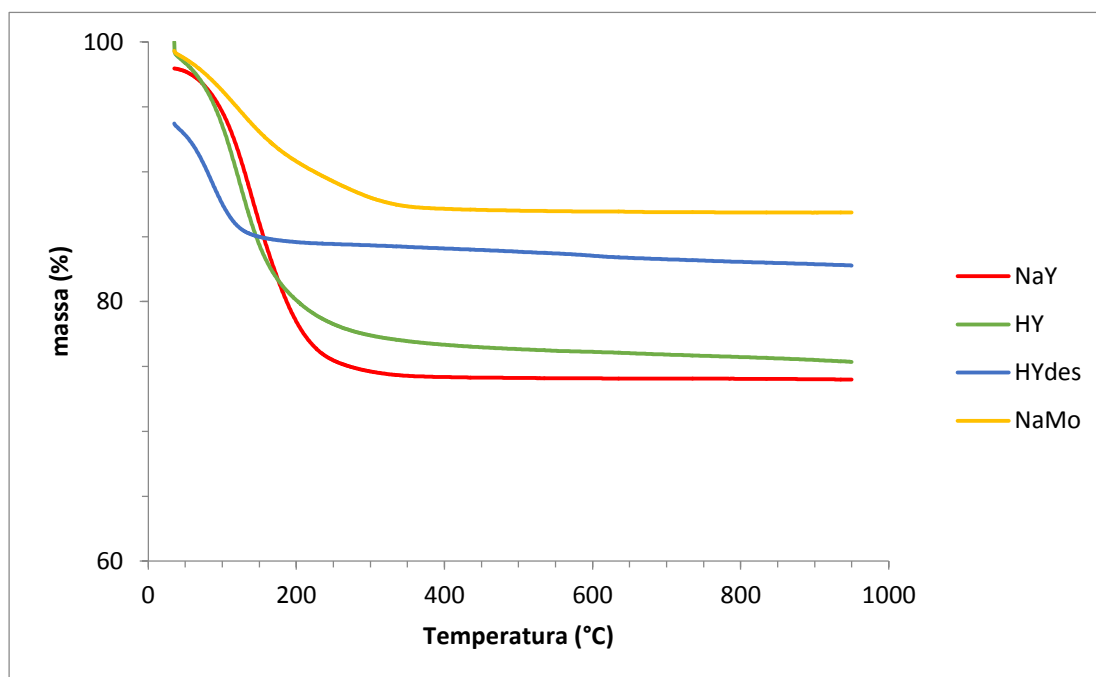
### 4.1 – Caracterização das Zeólitas

Nessa seção serão apresentados os resultados referentes à caracterização das zeólitas. Nesse estudo foram utilizados dois tipos de zeólitas comerciais com o sódio como cátion de compensação (item 3.1.3). Uma é a mordenita (CBV10A), que nesse trabalho será denominada de NaMor e a outra é uma faujasita do tipo Y (CBV100) que será chamada de NaY. Essas duas zeólitas foram usadas para a avaliação do efeito da estrutura cristalina na ação sinérgica com a formulação intumescente. Além disso, foram utilizadas outras duas zeólitas faujasitas do tipo Y comerciais com hidrogênios ácidos em sua estrutura para a verificação do efeito da concentração e da força ácida dos sítios ácidos presentes nos agentes de sinergia. Uma dessas zeólitas é a CBV400, que neste trabalho será chamada de HY, onde o cátion sódio foi trocado por um hidrogênio ácido e a outra é a CBV 760, que neste trabalho terá o código de HYdes. Esta última passou por um processo de desaluminização.

#### 4.1.1 – Análise Termogravimétrica

A Figura 11 apresenta as curvas de termogravimetria das zeólitas estudadas. A presença de hidrogênios ácidos na estrutura de uma zeólita geralmente decorre de um processo de troca catiônica com sal de amônio e posterior calcinação. A análise por termogravimetria foi realizada de modo a confirmar que as amostras se encontravam isentas desses sais de amônio, bem como de compostos orgânicos que poderiam ter sido utilizados como *templates* nas sínteses das zeólitas.

**Figura 11** – Curva TG das zeólitas Y e Mordenita.



Através da Figura 11 observa-se, em todas as amostras, que não há perda de massa em temperatura superior a 300 °C, confirmando a ausência de qualquer composto orgânico na estrutura ou resíduos dos sais de amônio utilizados no processo de troca iônica para obtenção da HY e HYdes. O resultado confirma, ainda, que estas foram efetivamente submetidas ao processo de calcinação antes de serem comercializadas, garantindo a sua forma protônica.

Foi também observada, em todas as amostras, uma perda de massa entre 30 e 300 °C decorrente da perda de água. De uma forma geral, a hidrofobicidade em zeólitas aumenta conforme a razão Si/Al aumenta (Monteiro, 1995). Assim, foi observado que a HYdes, apresentou menor perda de água por possuir um SAR (razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mais elevado que as demais (Tabela 3), pois a desaluminização aumentou a sua hidrofobicidade. Além disso, a HY apresentou uma perda de massa ligeiramente menor do que a NaY. Este fato pode ser devido ao efeito de hidratação do cátion de compensação.



#### 4.1.2 – Determinação de Acidez

As zeólitas estudadas foram as faujasitas do tipo Y, na forma sódica e na forma ácida com H<sup>+</sup> como cátion de compensação e na forma desaluminizada que possui H<sup>+</sup> como cátion de compensação e tem uma razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maior, e a mordenita na forma sódica. Segundo Cysneiros *et al* (2015), a zeólita mordenita possui alta estabilidade térmica e acidez.

A Tabela 6 mostra os valores de acidez das zeólitas obtidos pelo teste de dessorção de amônia com temperatura programada - TPD-NH<sub>3</sub>.

**Tabela 6** - Valores de acidez das zeólitas

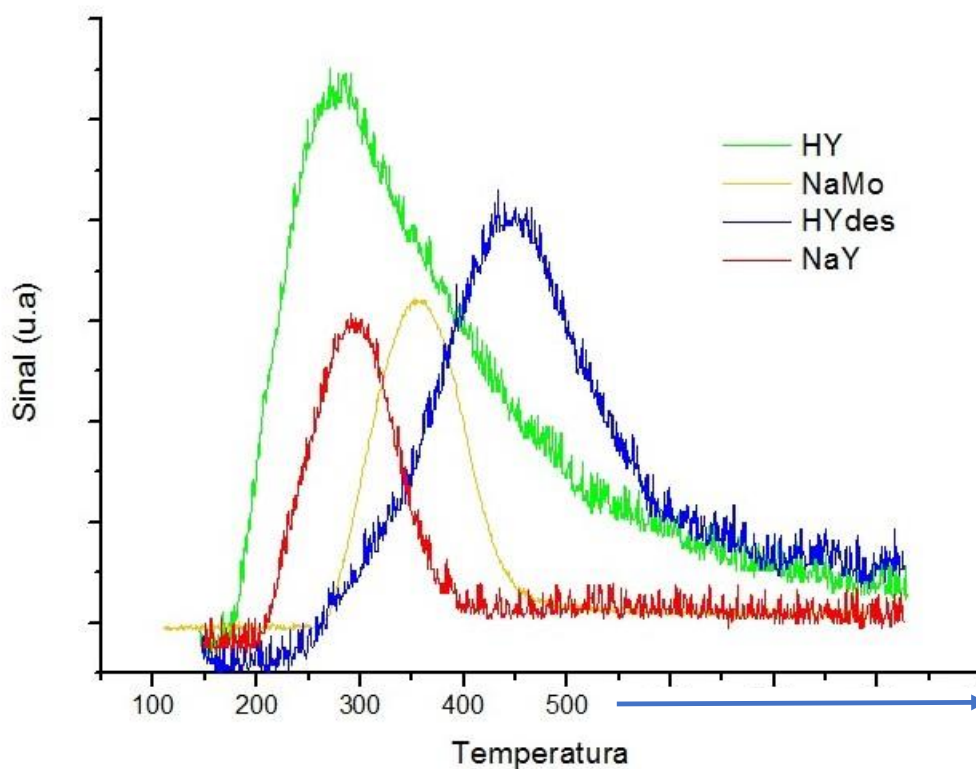
<b>Amostra</b>	<b>μmol de NH<sub>3</sub> dessorvido/g de amostra</b>
NaY	397,8
HY	1325,8
HYdes	921,6
NaMo	1018,9

Esse teste foi utilizado para verificação da concentração de sítios ácidos nas diferentes zeólitas. Quanto maior a quantidade de amônia dessorvida maior a quantidade de sítios ácidos. Dentre as zeólitas sódicas, a mordenita foi a que apresentou maior concentração de sítios ácidos em relação a faujasita Y. Além disso, considerando a série de faujasitas estudadas, observa-se que a troca catiônica do íon Na<sup>+</sup> pelo íon H<sup>+</sup> elevou consideravelmente a concentração de sítios ácidos. Por outro lado, a desaluminização diminui a concentração de sítios de ácidos, mas ainda assim, manteve um valor bem superior de sítios em relação à NaY.

A Figura 12 apresenta as curvas de TPD para as zeólitas Y, na forma sódica e na forma ácida com H<sup>+</sup> como cátion de compensação e na forma desaluminizada que possui H<sup>+</sup> como cátion de compensação e tem uma razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maior, e a mordenita na forma sódica. Vale lembrar que, quanto mais forte for o sítio ácido, maior será a temperatura de dessorção da amônia. Nesta Figura pode-se verificar que a temperatura de dessorção da amônia nos sítios da zeólita NaY foi em 290 °C, enquanto que na mordenita o pico da dessorção ocorreu em 335 °C. Assim, as zeólitas na forma sódica apresentaram sítios ácidos, provavelmente oriundos de alumínio extra-rede, e com forças semelhantes, já que as temperaturas de dessorção foram próximas.

Analisando a série das faujasitas, verifica-se que a zeólita HY tem o pico de dessorção em 285 °C, mas a dessorção de amônia continua sendo observada até 500 °C quando o pico volta para a linha base, indicando que a HY além de ter uma maior concentração de sítios ácidos, estes também são mais fortes em relação à NaY. Na zeólita HYdes o pico da dessorção de amônia ocorre na temperatura de 445 °C, uma temperatura mais alta, quando comparada com as outras duas faujasitas. Portanto, a HYdes possui os sítios mais fortes das amostras em questão. Isto decorre do fato de estas amostras terem sido desaluminizadas. Quanto menor a concentração de alumínio na estrutura, menor a concentração de sítios ácidos, tornando-os mais fortes (Monteiro, 1995, Guisnet, 2004). Além disso, é muito provável, que os sítios ácidos da HYdes sejam majoritariamente de Brønsted.

**Figura 12** - Curvas de TPD para as zeólitas



## 4.2 – Análise de inflamabilidade

As propriedades de retardância de chama dos materiais compósitos produzidos foram avaliadas através dos ensaios de índice limite de oxigênio, LOI, classificação quanto à queima vertical pela norma UL-94 e pela calorimetria de cone. Os resultados encontrados são descritos e discutidos a seguir.

### 4.2.1 – Índice limite de oxigênio (LOI)

A Tabela 7 mostra os valores do índice limite de oxigênio - LOI de todos os compósitos produzidos, além da matriz polimérica pura. Em uma primeira análise, observa-se que todas as amostras contendo a formulação intumescente apresentaram valores de LOI acima de 30%. Este é um resultado muito interessante, do ponto de vista da aplicabilidade destes materiais, pois, um LOI mínimo de 30% é exigido, por exemplo, para o isolamento de cabos elétricos de baixa tensão, confeccionados com PVC, através da norma ABNT EB1124 (Gallo *et al.* 1998).

**Tabela 7** – Resultados de LOI dos materiais compósitos produzidos e da matriz polimérica

Amostra	Força dos sítios ácidos	LOI % ( $\pm 1$ )*	
		sem formulação	com formulação
PP	-	18	31
PP + NaY	Fraco	18	36
PP+ HY	Médio	18	36
PP + HYdes	Forte	18	32
PP + NaMo	Fraco	18	37

\*Erro da técnica é 1%.

Os resultados mostram, também, que somente a adição das zeólitas sódicas ou com hidrogênio ácido ao polipropileno não elevou os valores de LOI. Resultados semelhantes foram observados para outras matrizes poliméricas (Bourbigot *et al.* 1996). Desta forma, o uso exclusivo deste tipo de aditivos não aumenta as propriedades retardantes de chama, conforme medido pela técnica de LOI. Por outro lado, a adição da faujasita e mordenita sódicas elevou consideravelmente o LOI das amostras contendo APP/PER, mostrando um forte efeito de sinergia. Este efeito também foi observado para outras matrizes poliméricas (Bourbigot, *et al.* 1996).

Os resultados indicam que para materiais a base de polipropileno contendo APP/PER, a estrutura cristalina das zeólitas não influenciou na ação sinérgica. A diferença encontrada entre os materiais contendo a NaMo e a NaY com formulação intumescente foi de apenas 1%, o que está dentro do erro da técnica.

Considerando-se que a estrutura das zeólitas colapsa quando em contato com soluções muito ácidas, pode-se inferir que a liberação de ácido fosfórico, decorrente da decomposição térmica do polifosfato de amônio, que ocorre em torno de 280 °C durante a formação da camada intumescente leve à destruição da estrutura zeolítica. **Bourbigot et al.**, 1996a observaram a destruição da estrutura da zeólita 4A em 280 °C por RMN de Al<sup>27</sup>, quando adicionada a um terpolímero de polietileno contendo APP/PER, corroborando com a hipótese sugerida. Adicionalmente, estes autores também verificaram a formação de espécies aluminossilicofosfóricas acima de 280 °C, que promoveriam uma maior estabilidade térmica para a camada intumescente. Assim, tendo em vista o colapso da estrutura em 280°C, sugere-se que as zeólitas devam atuar em um primeiro momento catalisando a reação de esterificação, e posteriormente na formação de espécies aluminofosfóricas.

Considerando os resultados e discussão acima referente à ação sinérgica entre as zeólitas sódicas e a formulação intumescente, avaliou-se o efeito do aumento de sítios ácidos nestas zeólitas no favorecimento da catálise da reação de esterificação, que promoverá os precursores do *char*. Assim, para este estudo foi fixado o tipo de zeólita, a faujasita, e variou-se o cátion de compensação (sódio ou hidrogênio ácido) e as razões Si/Al.

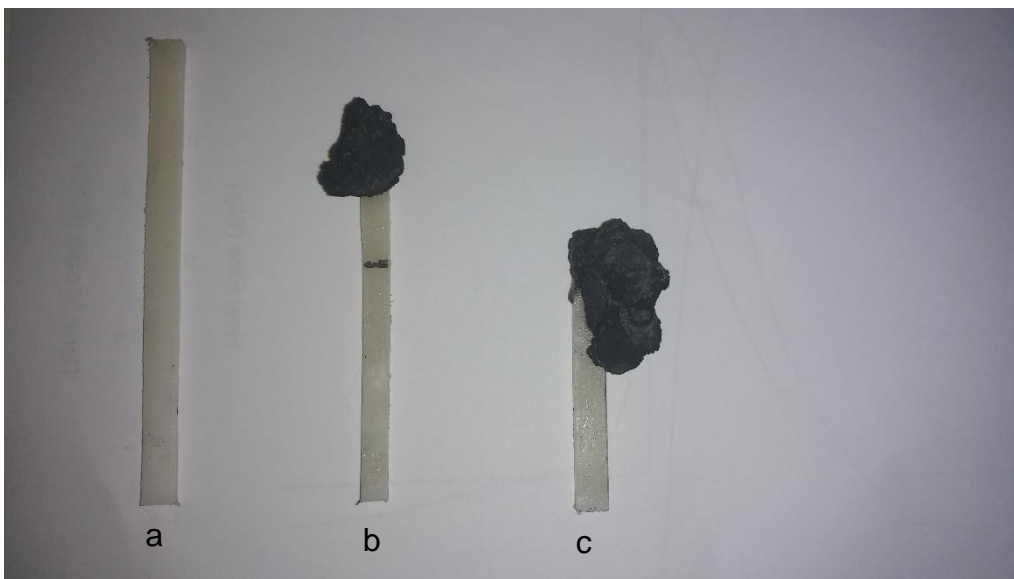
Os resultados da Tabela 7 mostram que a adição da zeólitas HY com maior número de sítios ácidos levou a mesma ação sinérgica promovida pela zeólitas NaY, medida por LOI. Desta forma, o aumento da concentração de sítios ácidos com forças semelhantes parece não incrementar a ação sinérgica para os compósitos de polipropileno contendo APP/PER. Sugere-se que a concentração de sítios ácidos presentes na zeólitas NaY já seja a necessária para a obtenção do máximo de sinergia com a formulação intumescente.

Contudo, a amostra de PP+APP/PER+HYdes apresentou um LOI inferior às amostras contendo a zeólita HY e a NaY. A HYdes possui uma concentração de sítios ácidos relativamente alta e, por ser desaluminizada, seus sítios possuem uma força superior aos das demais zeólitas (Figura 12). Sítios ácidos com força muito elevada podem aumentar a taxa de formação de coque, levando a uma desativação prematura da zeólita,

que deixaria de catalisar a reação de esterificação ainda nos estágios iniciais de formação do *char*.

Sendo assim, os resultados sugerem que a estrutura cristalina das zeólitas estudadas não interfere na ação sinérgica com o APP/PER. E, além disso, que a concentração de sítios ácidos de força moderada presente na zeólitas sódica já é suficiente para a obtenção do máximo de sinergia com a formulação intumescente. Contudo, quando a força ácida destes sítios aumenta demasiadamente, a sinergia diminui.

A Figura 13 esquematiza o ensaio de LOI para a mistura PP + APP/PER + HY. Primeiro, em (a) observamos o corpo de prova antes do ensaio, depois, em (b) o corpo de prova que foi submetido ao ensaio com 36% de oxigênio que foi aprovado de acordo com as normas do ensaio, e em (c), o corpo de prova que foi submetido ao ensaio com 37% de oxigênio que não foi aprovado de acordo com as normas do ensaio. Desta forma o LOI da amostra em questão foi 36% como mostrado na Tabela 7. Pode-se verificar visualmente a formação da camada intumescente bem estruturada, o que promoveu a obtenção de um valor de LOI tão expressivo.



**Figura 13** – Corpos de prova de PP + APP/PER + HY antes e após o ensaio de LOI: (a) corpo de prova PP + APP/PER + HY antes do ensaio de LOI; (b) corpo de prova PP + APP/PER + HY 36% (resultado positivo) (c) Corpo de prova PP + APP/PER + HY 37% (resultado negativo).

#### 4.2.2 – Classificação quanto à norma UL-94

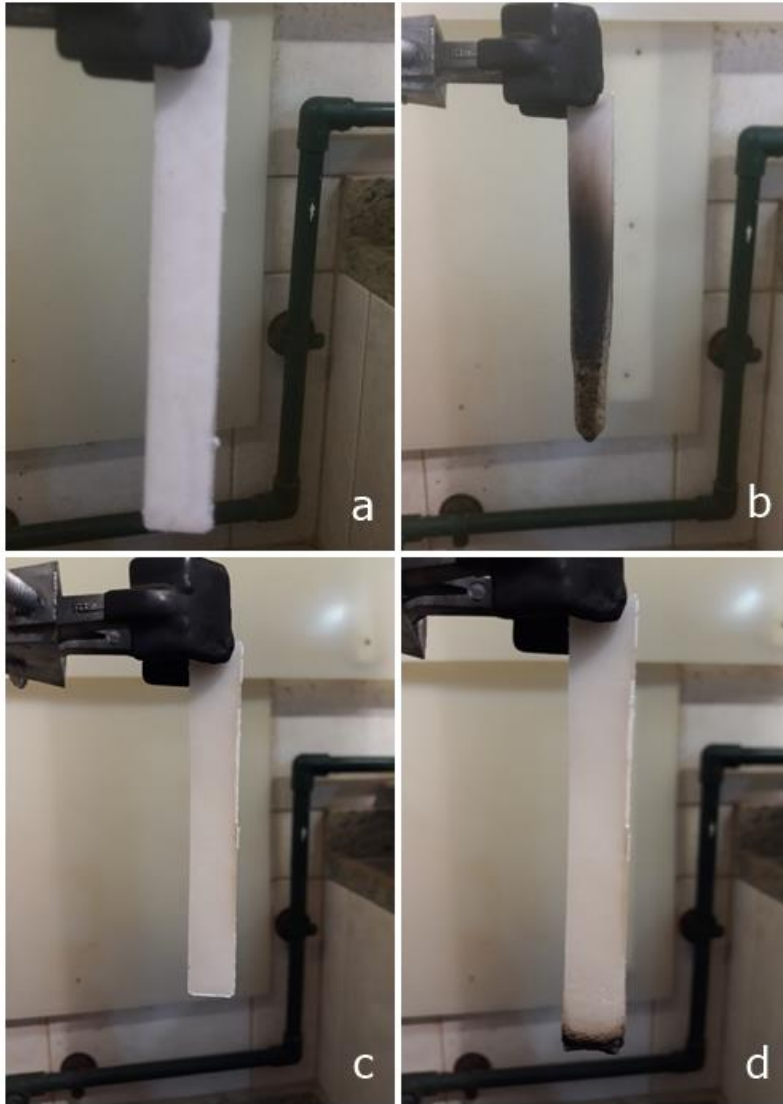
A Tabela 8 apresenta a classificação quanto a norma UL-94 para o polímero puro e para o polímero contendo as zeólitas estudadas com e sem a formulação intumescente.

**Tabela 8** – Classificação UL-94 das amostras

Amostra	Classificação UL-94	
	sem formulação	com formulação
PP	Não Classifica	V0
PP + NaY	Não Classifica	V0
PP+ HY	Não Classifica	V0
PP + HYdes	Não Classifica	V0
PP + NaMo	Não Classifica	V0

Os resultados mostram que só a adição das zeólitas, independentemente de sua natureza, não promoveu a classificação da matriz de polipropileno. Nestas amostras a extinção da chama foi forçada. Por outro lado, a adição apenas da formulação intumescente ao PP já o eleva à classificação máxima de V0. Como esta técnica é apenas classificatória, não foi possível observar qualquer efeito de sinergia entre a formulação intumescente e as zeólitas, já que todas mantiveram a classificação máxima de V0. Materiais com esta classificação máxima auto extinguem muito rapidamente a chama e não gotejam a ponto de promover a ignição de outros materiais inflamáveis que estejam a baixo dele, conforme a Tabela 4 no item 3.5.2. Esse é um resultado extremamente interessante, considerando que estes compósitos podem ser utilizados em forros de teto, por exemplo.

A Figura 14 (a) e (b) mostra respectivamente os corpos de prova da amostra PP + NaY antes e depois do ensaio de queima vertical, esta amostra como todas as outras sem formulação tem o mesmo comportamento neste ensaio, e não obtém classificação. Vale ressaltar, que nesses casos a extinção da chama foi forçada. A Figura 14 (c) e (d) mostra respectivamente os corpos de prova da amostra PP + APP/PER + HY antes e depois do ensaio. Esta amostra como todas as outras com formulação tem o mesmo comportamento neste ensaio e obtém a classificação máxima V0. Pode-se observar a formação de uma camada carbonácea na superfície da amostra na qual foi aplicada a chama.



**Figura 14** – Corpos de prova de PP + NaY e PP + APP/PER + NaY antes e após o ensaio de UL-94. (a) e (c) corpo de prova do PP + NaY antes do ensaio de UL-94; (b) e (d) corpos de prova do PP + APP/PER + HY depois do ensaio de UL-94

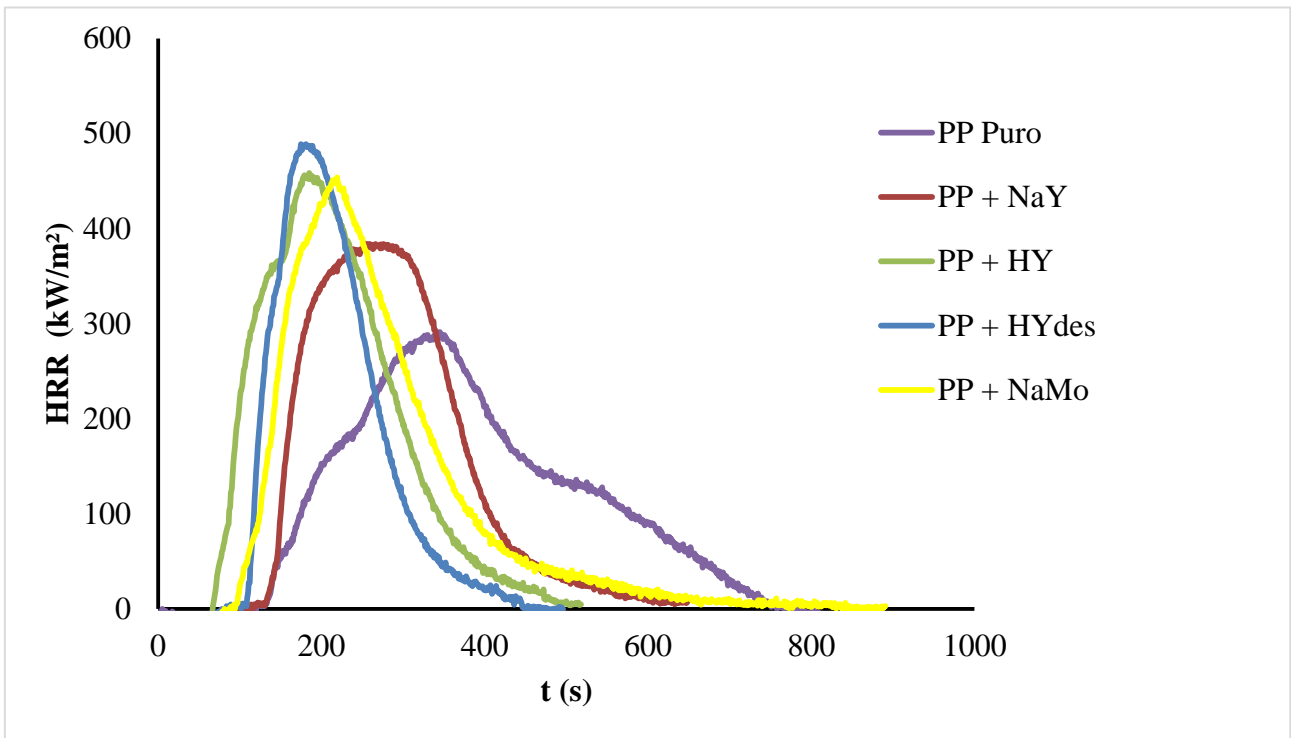
### 4.2.3 – Calorimetria de cone por perda de massa (CCPM)

A Tabela 9 mostra os valores de tempo de ignição e taxa de liberação de calor (HRR) para o polímero puro e para o polímero contendo as zeólitas estudadas com e sem a formulação intumescente. A Figura 15 mostra as curvas de HRR das amostras sem a formulação intumescente, e a Figura 16 apresenta as curvas de HRR dos compósitos com a formulação intumescente.

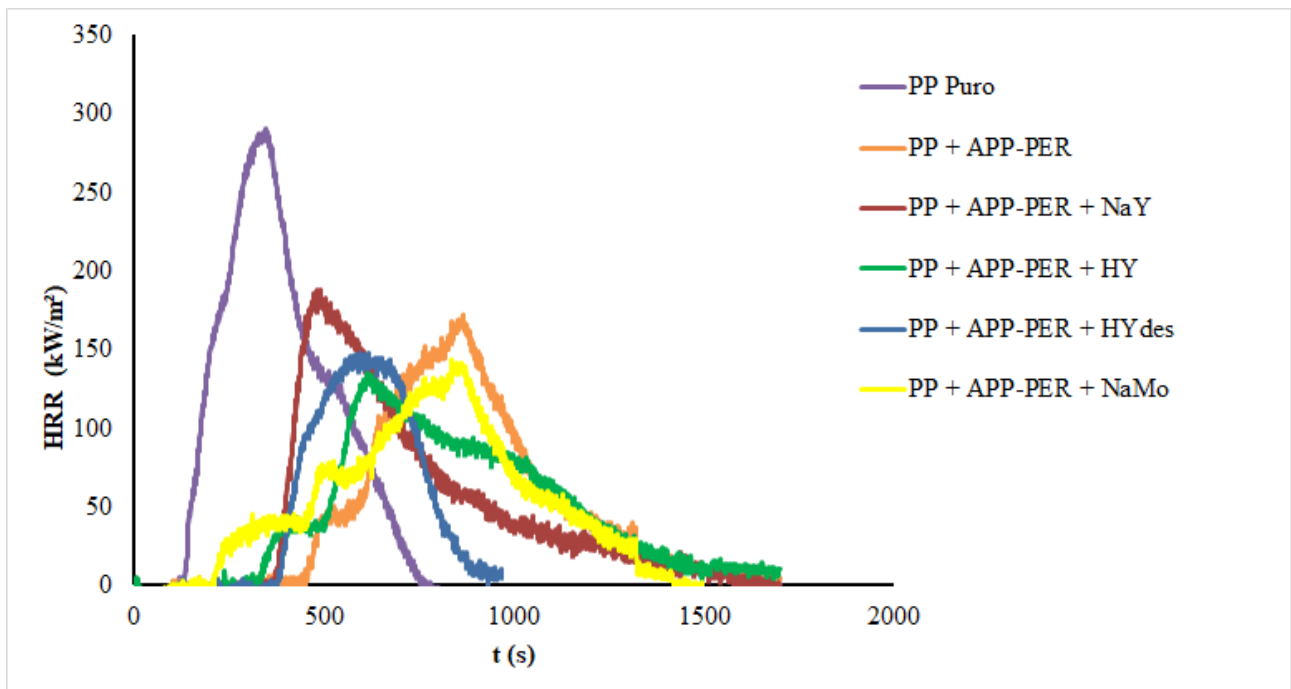
**Tabela 9** – Resultados de média de tempo de ignição e média da taxa de liberação de calor (HRR) para o polímero puro e para o polímero adicionado das zeólitas com e sem a formulação intumescente

Amostras	sem formulação		com formulação	
	ti (s)	HRR (kW/m <sup>2</sup> )	ti (s)	HRR (kW/m <sup>2</sup> )
PP	140	313,1	484	187,8
PP + NaY	137	389,4	375	188,7
PP + HY	100	501,8	448	145,2
PP + HYdes	120	504,7	387	153,8
PP + NaMo	109	457,1	303	108,6





**Figura 15** – Curvas de HRR das amostras sem formulação intumescente

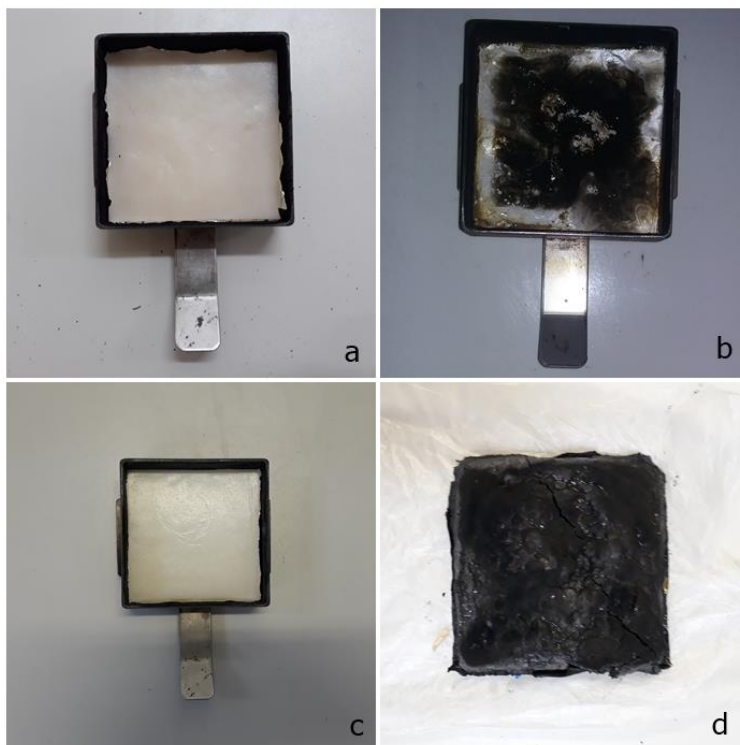


**Figura 16** – Curvas de HRR das amostras com formulação intumescente

Pela Tabela 9 verifica-se que o tempo de ignição é muito menor nos corpos de prova sem formulação e que a taxa de liberação de calor é superior nas amostras sem formulação intumescente comprovando a menor resistência à chama. Pode-se observar nas amostras com formulação intumescente que as amostras com as zeólitas mais ácidas possuem a

menor taxa de liberação de calor e que o tempo de ignição da amostra contendo APP/PER e a HY é alto, indicando que o aumento da concentrações de sítios ácidos é um fator importante para a redução da taxa de liberação de calor em sistemas intumescentes compostos por APP e PER.

A Figura 17 (a) e (b) mostra respectivamente os corpos de prova da amostra PP + NaY antes e depois do ensaio de calorimetria de cone, esta amostra como todas as outras sem formulação tem o mesmo comportamento neste ensaio, restando uma quantidade de resíduo próximo a zero. Nesse caso específico é possível observar o papel alumínio que é colocado entre o suporte e a amostra para garantir uma melhor distribuição do calor. A Figura 18 (c) e (d) mostra respectivamente os corpos de prova da amostra PP + APP/PER + NaY antes e depois do ensaio de calorimetria de cone, esta amostra como todas as outras com formulação tem o mesmo comportamento neste ensaio, restando um resíduo próximo a 20% em massa que mostra o efeito de proteção que a formulação intumescente forma na matriz polimérica.

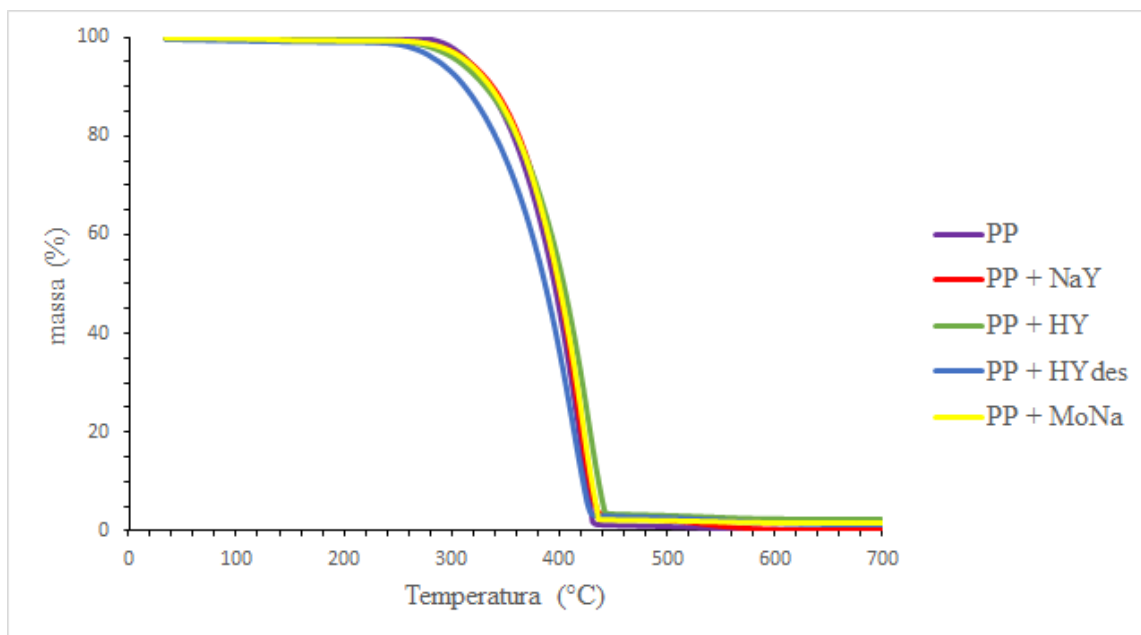


**Figura 17** – Corpos de prova antes e depois do ensaio de calorimetria de cone: (a) corpo de prova do PP + NaY antes do ensaio; (c) corpo de prova de PP + APP/PER + NaY antes do ensaio de Calorimetria de cone; (b) corpos de prova do PP + NaY depois do ensaio e (d) corpos de prova de PP + APP/PER + NaY depois do ensaio de Calorimetria de cone.

### 4.3 – Análise Simultânea TGA/DSC

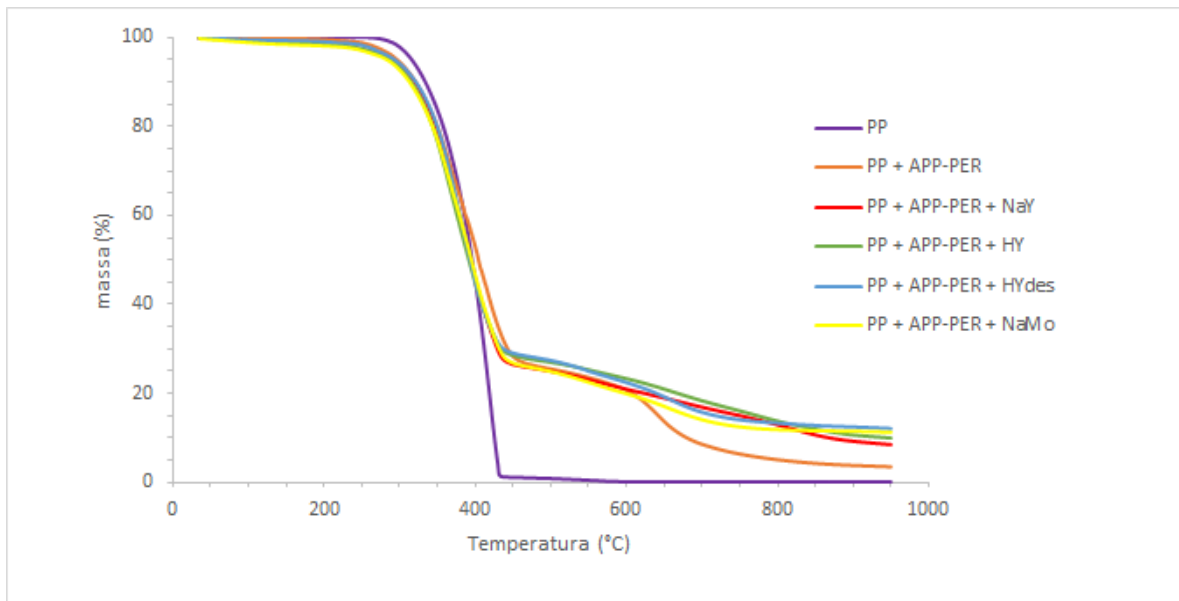
A Figura 18 mostra as curvas termogravimétricas (TGA) das amostras sem formulação intumescente. Verifica-se que a adição das zeólitas não modifica de maneira significativa o perfil de decomposição do polímero. Contudo, a zeólita HYdes diminui em torno de 50 °C a temperatura de início de perda de massa para matriz polimérica.

Nas amostras em tela pode ser observada a formação de uma pequena quantidade de resíduo, sendo este devido à quantidade de zeólita inicial adicionada.



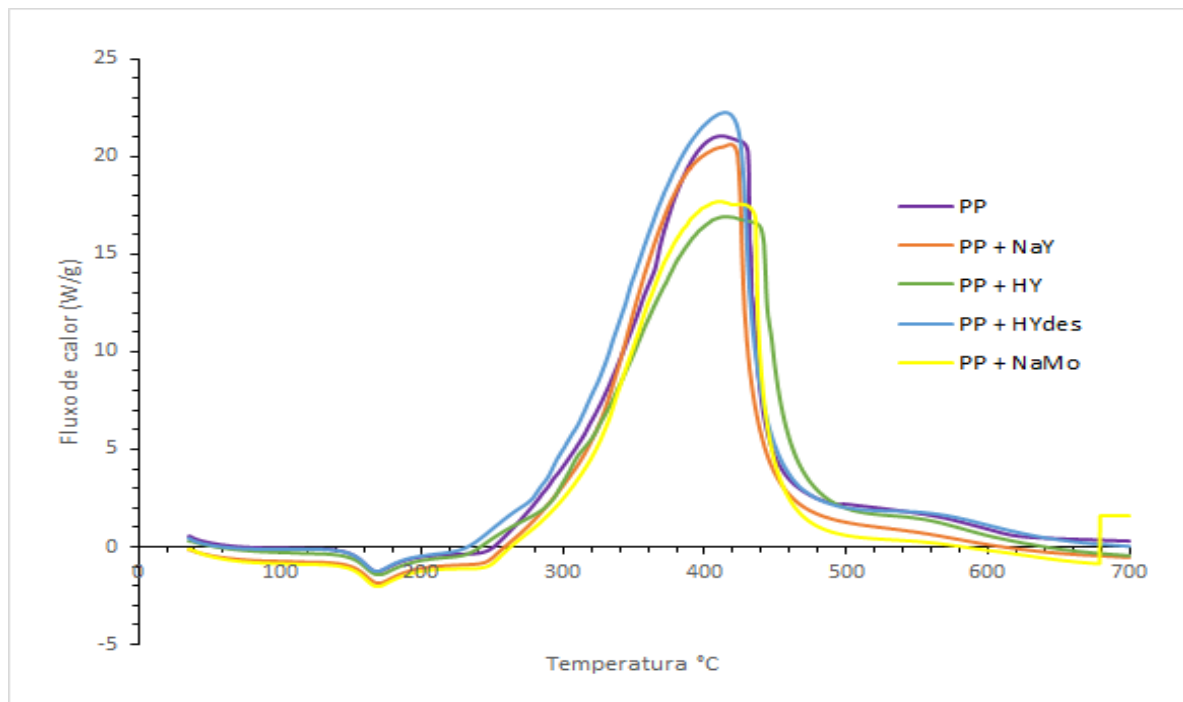
**Figura 18** – Curvas TG da série de compósitos sem a formulação intumescente

A Figura 19 mostra as curvas da análise de termogravimetria das amostras com formulação intumescente. Neste gráfico observa-se que a incorporação da zeólita na matriz polimérica com a formulação intumescente aumenta o resíduo em relação ao polímero puro, ao polímero com formulação e ao polímero com as zeólitas. Esses resultados mostram que a adição das zeólitas aumentou a estabilidade térmica da camada intumescente formada.



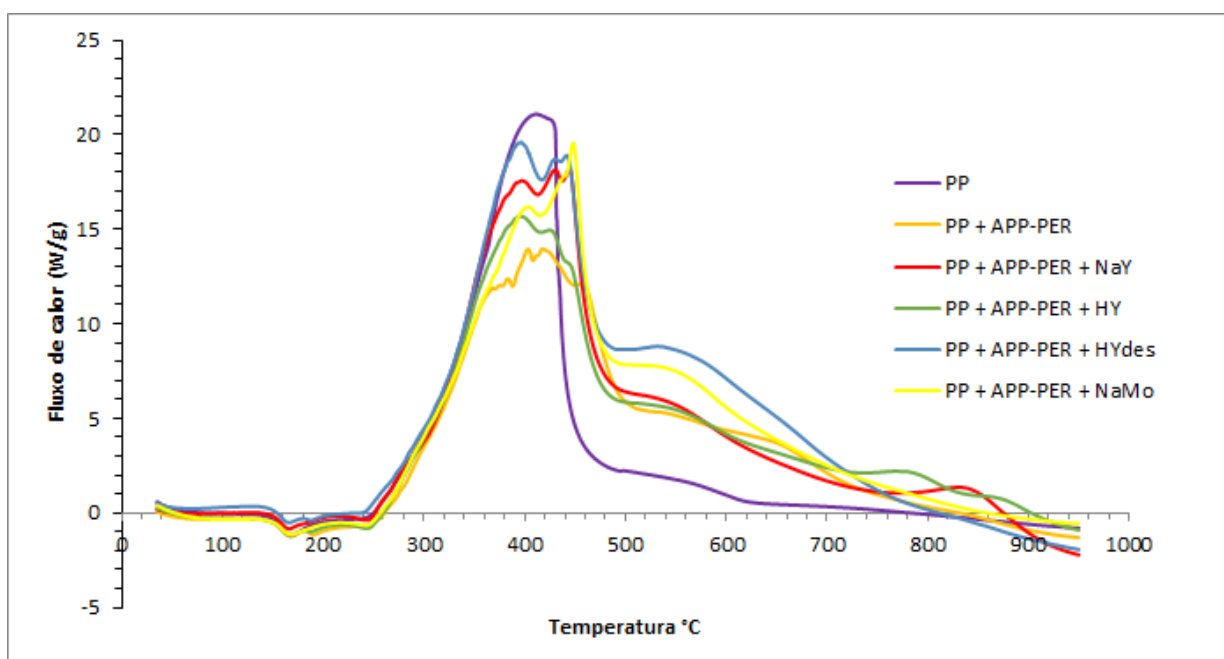
**Figura 19** – Curva TG dos compostos com formulação intumescente

A Figura 20 mostra a variação do fluxo de calor em relação ao aumento da temperatura do polímero puro e com a adição de zeólitas. Podemos verificar que o pico da transformação exotérmica que ocorre a 400 °C, provavelmente em decorrência das reações de combustão, diminui significativamente com a adição das zeólitas HY e NaMo. Como o calor retroalimenta o processo de queima, a diminuição do fluxo de calor é um fator importante observado no processo de retardância de chama. A adição da zeólita HYdes aumenta o fluxo de calor provavelmente devido à força de seus sítios ácidos que podem estar catalisando a combustão.



**Figura 20** – Curvas de DSC da série de polímeros sem formulação.

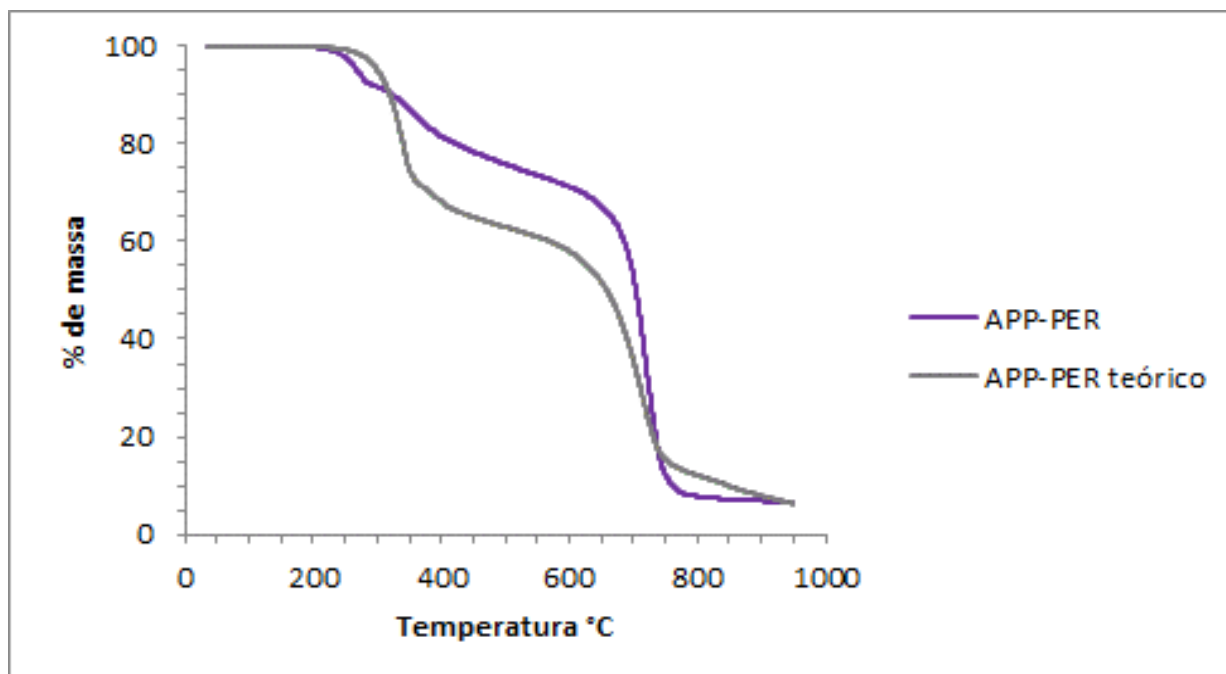
A Figura 21 mostra a variação de fluxo de calor em relação ao aumento da temperatura do polímero puro, polímero com formulação intumescente e polímero com APP/PER e zeólitas. Podemos verificar que o pico da transformação exotérmica que ocorre a 400 °C, provavelmente em decorrência das reações de combustão do polímero, diminui e muda de perfil com a adição da formulação intumescente. Isto deve estar relacionado à formação da camada intumescente que cria uma proteção sobre a matriz polimérica, e modifica o processo de combustão do polímero. Com a adição das zeólitas, observa-se um aumento e modificação no perfil do pico da transição exotérmica na faixa de 250 °C e 500 °C, que está relacionada à formação da camada intumescente. Desta maneira, pode-se inferir através destes resultados que as zeólitas podem estar modificando o mecanismo de formação da camada intumescente, justificando o incremento das propriedades retardantes de chama avaliadas nos itens anteriores. Além disso, observa-se também em temperaturas superiores a 500 °C, que a adição das zeólitas também modificou o perfil da curva DSC em relação à amostra PP+APP/PER, o que pode estar relacionado ao aumento da estabilidade térmica da camada intumescente, observada através do TGA na Figura 19.



**Figura 21** – Curvas de DSC da série de polímeros com formulação

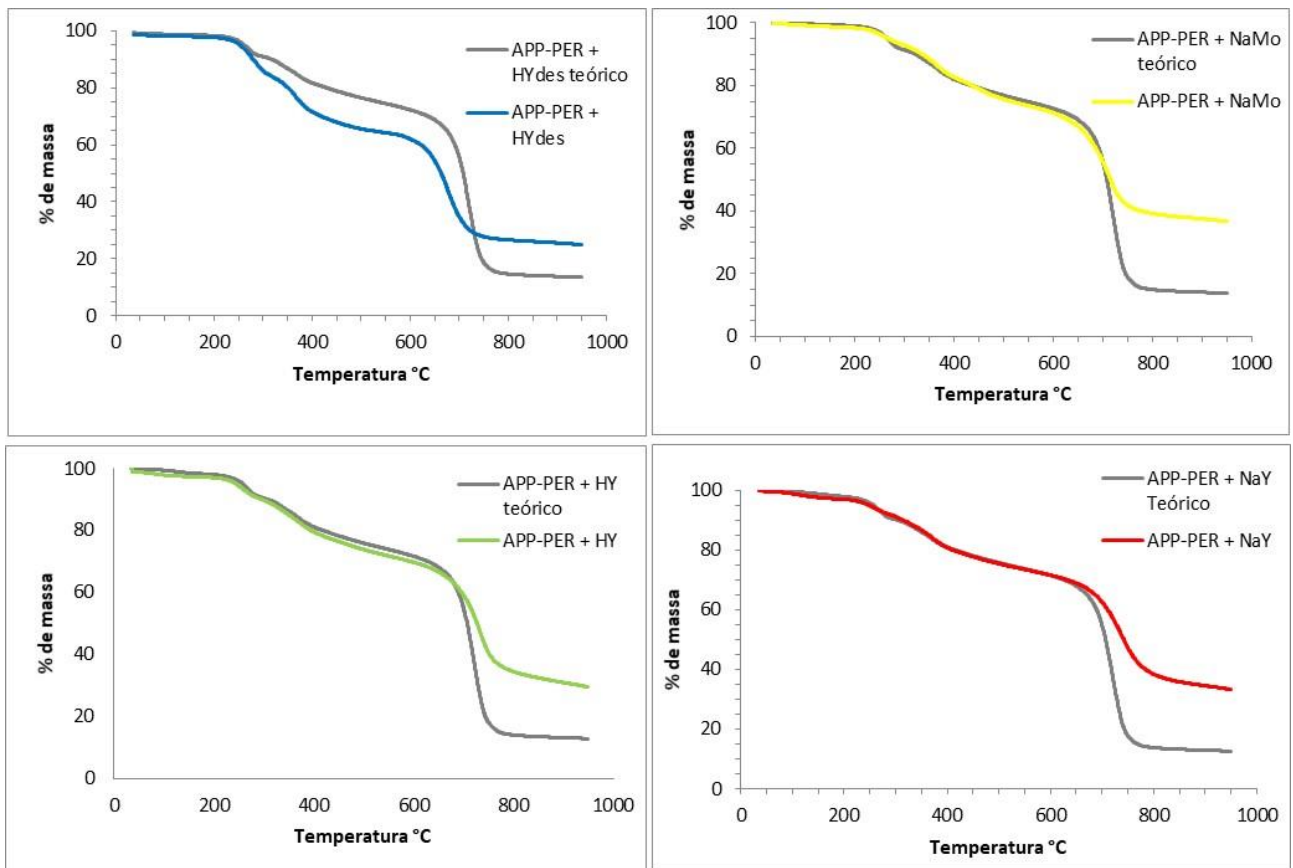
Para uma melhor observação da ação sinérgica entre as diferentes zeólitas e o APP/PER através da análise térmica, construiu-se curvas teóricas de TG, considerando o percentual de cada componente nos compósitos, conforme descrito na Tabela 5 no item 3.5. A Figura 22 mostra a comparação entre o resultado experimental e o resultado teórico

da formulação intumescente. Pode-se ver que há sinergismo entre as duas substâncias que a compõem, o APP e o PER. A perda de massa que ocorre entre 300 °C e 700 °C é menos acentuada do que o previsto na curva teórica, ou seja, é necessária uma temperatura maior para perda de massa.



**Figura 22** – Comparação entre a curva TG experimental e a teórica da formulação intumescente

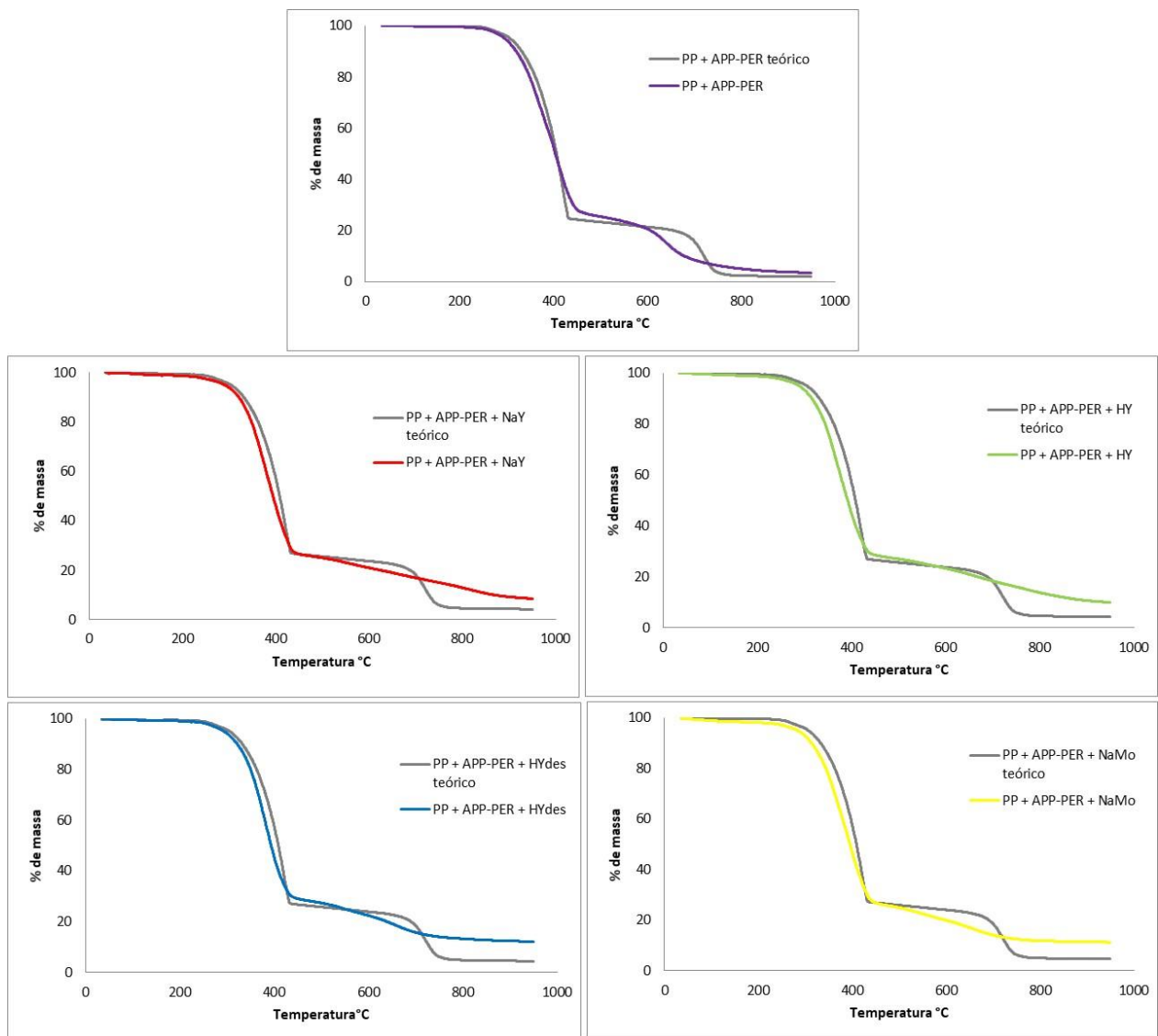
A Figura 23 mostra a comparação entre a curva TG experimental e a teórica da formulação intumescente acrescida das zeólitas. É possível observar que o comportamento experimental é diferente do previsto no teórico a partir de 700 °C. Nesta faixa de temperatura a perda de massa é menos acentuada, e o resíduo final é significativamente maior que o previsto no gráfico teórico, mostrando a sinergia entre formulação intumescente e zeólita. A única exceção é a zeólita HYdes que entre 200°C e 700°C tem uma perda de massa maior que o esperado no gráfico teórico, provavelmente devido a força ácida de seus sítios que devem estar catalisando a degradação. Mas após 700°C a perda de massa é menor e o resíduo final ainda é maior que o esperado teoricamente.



**Figura 23** – Comparação entre a curva TG experimental e a teórica da formulação intumescente acrescida das zeólitas

A Figura 24 mostra a comparação da curva TG teórica *versus* a experimental considerando a adição da formulação e a adição da formulação com as zeólitas à matriz polimérica. Pode-se verificar que ocorre um aumento do resíduo final em todos os casos mostrando a sinergia entre os compostos. Independentemente da estrutura ou acidez da zeólitas, o *char* formado foi termicamente mais estável do que deveria ser se não houvesse nenhuma ação sinérgica. Este fato provavelmente contribui para os melhores resultados obtidos nos ensaios de avaliação de inflamabilidade após a adição da formulação e a adição da formulação com as zeólitas na matriz polimérica.





**Figura 24** – comparação da curva TG teórica *versus* a experimental considerando a adição da formulação e a adição da formulação com as zeólitas

## 5 – CONCLUSÕES

Algumas conclusões importantes podem ser tiradas deste trabalho.

Pelo teste de LOI pode-se verificar que a estrutura cristalina das zeólitas não influencia nos resultados deste ensaio. Quanto à acidez, a maior força dos sítios ácidos da HYdes reduz as propriedades retardantes de chama em relação ao acréscimo das outras zeólitas.

Pelo ensaio de UL-94 pode-se observar que a adição da formulação intumescente forma uma camada protetora melhorando as propriedades retardantes de chama da matriz polimérica, porém não permite verificar diferenças no acréscimo das zeólitas.

Pelo ensaio de calorimetria de cone, a taxa de liberação de calor diminui e o tempo de ignição aumenta sensivelmente com a adição da formulação intumescente e a adição da formulação juntamente com as zeólitas à matriz polimérica. Isso mostra o efeito protetor gerado pela adição da formulação na matriz polimérica. Além disso, o aumento da concentração de sítios ácidos é um fator importante para a redução da taxa de liberação de calor em sistemas intumescentes compostos por APP e PER.

Através dos ensaios de TGA pode-se observar que a adição das zeólitas aumentou a estabilidade térmica da camada intumescente.

A modificação no perfil das curvas DSC com a adição das zeólitas à formulação intumescente sugere as zeólitas podem estar modificando o mecanismo de formação da camada intumescente, justificando o incremento das propriedades retardantes de chama avaliadas.

De uma maneira geral, nos sistemas estudados, o aumento da concentração dos sítios ácidos da faujasita influenciou de forma positiva a redução da taxa de liberação de calor, e não prejudicou as outras propriedades retardantes de chama medidas. Sendo, assim, uma boa estratégia para a obtenção de materiais com boas propriedades retardantes de chama e com maior abrangência na sua aplicabilidade. Por outro lado, o aumento da força dos sítios ácidos não parece incrementar a ação sinérgica com a formulação intumescente.

## 6. BIBLIOGRAFIA

Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R. Carbonization Mechanisms Resulting from Intumescence Association With the Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Fire Retardant System. *Carbon*, v.31, n.8, p.1219-1230, 1993.

Bourbigot S, Le Bras M, Breant P, Tremillon JM *et al.* Zeolites: new synergistic agents for intumescent fire retardant thermoplastic formulations-criteria for the choice of the zeolite. *Fire and Materials*, v.20, n.3, p.145-154, 1996.

Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R, Tremillon JM. Synergistic Effect of Zeolite in an Intumescence Process: Study of the Interactions between the Polymer and the Additives. *Journal of Chemical Society Faraday Transitions*, v. 92, n. 18, p. 3435-3444, 1996a.

Bourbigot S, Flambard X. Heat Resistance and Flammability of High Performance Fibres: A Review. *Fire and Materials*, v.26, n.4-5, p.155-168, 2002.

Bourbigot S, Duquesne S. Fire Retardant Polymers: Recent Developments and Opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, v.17, n.22, p.2283-2300, 2007.

Bourbigot S, Duquesne S. Resistance to Fire of Intumescent Coating Using Small Scale Tests. *European Coatings Conference, Berlin: Fire Retardant Coatings III*, p. 21-32, 2008.

Camino G, Costa L, Trossarelli L. Study of Mechanism of Intumescent in Fire Retardant Polymers: Part II - Mechanism of Action in Polypropylene-Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures. *Polymer Degradation and Stability*, v.7, n.1, p. 25-31, 1984.

Camino G, Costa L, Trossarelli L. Study of the Mechanisms of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part VI - Mechanism of Ester Formation in Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures. *Polymer Degradation And Stability*, v.12, n.3, p 213-228, 1985.

Comes-Franchini M, Messori M, Ori G, Siligardi C. Flame retardant SBS-clay nanocomposites. *Cambridge Books online: University Cambridge*, cap.4, p.360-382, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1017/cb09780511842412.015>

Cysneiros OMS, Silva BJB, Silva AOS, Alencar SL, Costa TPM, Rocha JS, Santos FL, Soares PFM, Maciel MFAM. Tendências da síntese da zeólita mordenita com o uso de sementes de cristalização. Caderno de Prospecção, v. 8, n. 4, p. 738-747, out./dez. 2015.

Estevão LRM. Reaproveitamento do Catalisador Exausto de Craqueamento Catalítico de Petróleo (FCC) no Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com propriedades Especiais. 2002. 183f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.

Estevão LRM, Le Bras M., Delobel R, Nascimento RSV. Structure - Properties Relationship in Intumescent Polymeric Formulations Containing Waste Zeolite - Based Material as a Synergistic Agent. European Polymer Journal, v.40, n.7, p.1503-1513, 2004.

Estevão LRM, Bastos LG, Desmarais MLA et al. Effect of Zeolite based Waste Catalyst on Flame Retardance of Various Polymeric Matrices, Proceedings of the Fire and Materials Conference, California: Interscience Communications. Technical Papers of Fire Retardance, p.99-110, 2005.

Gallo JB, Agnelli JAM. Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 23-38, Jan/Mar, 1998.

Guisnet M, Ribeiro FR. Zeólitos Um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 188p., 2004.

Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements" Fire and Materials, v. 4, p. 61-65, 1980.

Latoutid F, Bounnaud L, Alexandre M. New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites. Materials Science and Engineering, v. 63, n.1, p. 00-125, 2009.

Le Bras M, Bourbigot S, Delobel R. Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence. The Royal Society of Chemistry: England, 466 p.,1998.

Lewin M. Physical and Chemical Mechanisms of Retarding of Polymers. In: Le Bras, M., Camino, G. et al. Fire Retardancy of Polymers. The use of Intumescence. Londres: The Real Society of Chemistry. p.3-32, 1998.

Lewin M. Unsolved Problems and Unanswered Questions in Flame Retardance of Polymers. *Polymer Degradation and Stability*, v.88, n.1, p.13-19, 2005.

Luna FJ. Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. *Química Nova*, v.24, n.6, p.885-892, 2001.

Monteiro JLF. Introdução a Peneiras Moleculares, 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, p.1-18, 1995.

Pergher AB, Oliveira LCA, Smaniotto A, Petkowicz DI. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água, *Química nova*, v. 28, n.5, p. 751-755, 2005.

Ribeiro SPS. Ação sinérgica de aluminossilicatos na retardância de chama de nanocompósitos poliméricos intumescentes. [Tese de Doutorado], Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ), 2012.

Rocha MAF. Determinação experimental de propriedades de combustão de madeiras maciças brasileiras. [Dissertação de Mestrado], Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ), 2014.

Schartelk B, Bartholmai M, Knoll U. Some Comments on the Use Cone Calorimeter Data. *Polymer Degradation and Stability*, v.88, n.3, p.540-547, 2005.

Shinzato MC. Remoção de Metais Pesados em Solução por Zeólitas Naturais: Revisão Crítica. *Revista do Instituto Geológico*, v.27-28, n.1, p.65-78, 2007.

Simoncic P, Armbruster T. Peculiarity and Defect Structure of the Natural and Synthetic Zeolite Mordenite: A Single-Crystal X-Ray Study. *American Mineralogist*, v. 89, n.2-3, p.421-431, 2004.

Siqueira FFS, Cosse RL, Azevedo JB, Barbosa R, Alves TS. Nanocompósito de Polímero Verde: Comportamento Mecânico e de Inflamabilidade. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal (RN), 06 a 10 de Novembro de 2016.

Souza MM, Sá SC, Zmozinski AV, Peres RS, Silveira MRS, Ferreira CA. Avaliação da eficiência de tintas intumescentes empregando diferentes resíduos de biomassas na formulação. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN, 06 a 10 de Novembro de 2016.

## FOLHA DE ROSTO

Guilherme Mendes Barbosa

Avaliação do efeito da Acidez de Zeólitas nas Propriedades de Retardância de Chama de Materiais Poliméricos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadores:

Prof. Dr. Marco Antonio Chaer do Nascimento

Dra. Simone Pereira da Silva Ribeiro

Rio de Janeiro  
2017

## RESUMO

BARBOSA, Guilherme Mendes. Avaliação do efeito da Acidez de Zeólitas nas Propriedades de Retardância de Chama de Materiais Poliméricos. Rio de Janeiro, 2017. Monografia (Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Os polímeros atualmente são indispensáveis para a sociedade possuindo diversas aplicações no dia a dia. Porém, devido à sua estrutura química, possuem alta inflamabilidade, e, por isso, o estudo e a elaboração de materiais poliméricos com propriedades retardantes de chama é uma grande preocupação de pesquisadores e da indústria. A adição, à matriz polimérica, de compostos retardantes de chama é uma das formas de se obter polímeros com maior resistência à chama. No passado eram utilizados compostos organo-halogenados como aditivos retardantes de chama, contudo, estes compostos são tóxicos e, por isso, busca-se alternativas ao uso dos mesmos. Este trabalho propõe a utilização de uma formulação intumescente que é composta por uma fonte de ácido, um composto carbonífero, normalmente poli-hidroxiado, e um agente de expansão. O polifosfato de amônio (APP) tem a dupla função de fonte de ácido e de agente de expansão, enquanto que o pentaeritritol (PER) é o agente carbonífero. Essa formulação funciona como uma proteção à matriz polimérica durante o processo de queima. Por fim, a adição de zeólitas busca avaliar o efeito da força dos sítios ácidos e da estrutura cristalina das mesmas na ação sinérgica com a formulação intumescente que resultará em um acréscimo significativo das propriedades retardantes de chama. A matriz polimérica usada foi o polipropileno. Os materiais poliméricos foram processados em extrusora dupla rosca, e foram submetidos a ensaios específicos para a avaliação das propriedades retardantes de chama como: LOI (índice limite de oxigênio), queima vertical (UL-94), calorimetria de cone e análise simultânea por termogravimetria (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC). Os resultados de LOI sugerem que a estrutura cristalina das zeólitas estudadas não interfere na ação sinérgica com o APP/PER. Além disso, observou-se que o aumento da força dos sítios ácidos leva a uma diminuição da ação sinérgica com a formulação intumescente. Pelo UL-94 observou-se que a formulação intumescente atua de forma muito eficiente na proteção da matriz polimérica apesar de não ser possível observar efeito com a adição das zeólitas. Pelo TGA verificou-se que a adição das zeólitas leva a um aumento da estabilidade térmica da camada intumescente formada, devido à maior quantidade de resíduo formado. A calorimetria de cone mostra uma queda na taxa de liberação de calor. Por fim, todos os ensaios indicaram que o aumento da força dos sítios ácidos leva a uma diminuição da ação sinérgica com a formulação intumescente estudada em polipropileno.



## AUTORIZAÇÃO

GUIILHERME MENDES BARBOSA, DRE 108044847, AUTORIZO Ao Instituto de Química da UFRJ a divulgar total ou parcialmente o presente Trabalho de Conclusão de Curso através de meios eletrônicos e em consonância com a orientação geral do SiBI.

Rio de Janeiro, 30/08/2017