



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

RODRIGO SOARES NASCIMENTO

**RETARDANTE DE CHAMAS A BASE DE NANOMATERIAIS DE
ARGILA: UMA NOVA POSSIBILIDADE**

**CAMPINA GRANDE
2021**

RODRIGO SOARES NASCIMENTO

**RETARDANTE DE CHAMAS A BASE DE NANOMATERIAIS DE
ARGILA: UMA NOVA POSSIBILIDADE**

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo)
apresentado ao Departamento do Curso
Química Industrial da Universidade Estadual
da Paraíba, como requisito parcial à obtenção
do título de Bacharel em Química Industrial

Orientadora: Prof. Me. Tássila Pereira Neves

**CAMPINA GRANDE
2021**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

N244r Nascimento, Rodrigo Soares.
Retardante de chamas a base de nanomateriais de argila [manuscrito] : uma nova possibilidade / Rodrigo Soares Nascimento. - 2021.
31 p. : il. colorido.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação : Profa. Ma. Tássila Pereira Neves , Departamento de Química - CCT."
1. Nanocompósitos. 2. Argila. 3. Retardante de chamas. I.
Título

21. ed. CDD 660

RODRIGO SOARES NASCIMENTO

RETARDANTE DE CHAMAS A BASE DE NANOMATERIAIS DE
ARGILA: UMA NOVA POSSIBILIDADE

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo)
apresentado ao Departamento do Curso
Química Industrial da Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em Química
Industrial

Aprovada em: 19/10/2021.


BANCA EXAMINADORA



Profª. Me. Tássila Pereira Neves (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

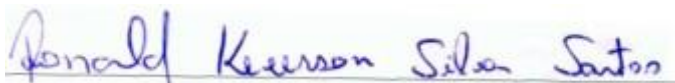


Profª. Me. Nataline Cândido da Silva Barbosa
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Me. Alisson Castro do Nascimento

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)



Me. Ronald Keerson Silva Santos

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

*Ao meu pai, e a minha mãe, pela dedicação,
companheirismo e por acreditar em mim,
DEDICO.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Triângulo do Fogo.....	10
Figura 2– Classes de incêndios.....	11
Figura 3– Média de Tempo de Escape de um incêndio - comparação	13
Figura 4– Tecido com e sem o aditivo retardante de chama.	14
Figura 5- Mecanismo de ação dos retardantes de chama halogenados durante a combustão. .	17
Figura 6- Processo de queima e suas etapas	18
Figura 7- Esquema do teste de queima horizontal.....	20
Figura 8 - esquema do teste de queima vertical.....	20
Figura 9 - Estruturas dos nanocompósitos.....	22
Figura 10- Função da argila e da estrutura do nanocompósito para a inflamabilidade.	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Classificação dos aditivos retardantes	14
Tabela 2 – Etapas e Descrição da queima de material polimérico	18
Tabela 3 - Classificação de resistência a chama teste de queima vertical (UL 94).....	20

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABICHAMA	Associação Brasileira da Indústria dos Retardantes de Chamas
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANM	Agência Nacional de Mineração
ASTM	American Society for Testing and Materials
Penta-BDE	Penta-dibromofenilico
BFR	Retardantes de Chamas Bromados
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONTRAN	Conselho nacional de trânsito
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
HBCD	Hexabromociclododecano
ISO	International Organization for Standardization
IT	Tempo de Ignição
NBFRs	Novos Retardantes de Chamas Bromados
NBR	Norma Brasileira
PBDEs	Éteres Difenilícos Polibromados
PE	Poliestireno
PHRR	Pico de Liberação de Calor
PMMA	Polimetilmetacrilato
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PP	Polipropileno
SIABI	Sistema Integrado de Automação de Bibliotecas.
TBBPA	Tetrabromobisfenol
HRR	Taxa Total de Liberação de Calor
UL	Underwrites Laboratories

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
3 RETARDANTES DE CHAMAS	13
3.1 Retardantes orgânicos não reativos	15
3.2 Combustão de materiais poliméricos.....	17
4 NANOCOMPÓSITOS	21
4.1 Nanocompósitos de Argilas.....	22
4.2 Mecanismo Retardante de Chamas para Nanocompósitos de Argila.....	23
5 ARGILA BENTONITA	24
6 CONCLUSÃO.....	25
REFERÊNCIAS	26

RETARDANTE DE CHAMAS A BASE DE NANOMATERIAIS DE ARGILA: UMA NOVA POSSIBILIDADE

FLAMES RETARDANT BASED ON CLAY NANOMATERIALS: A NEW POSSIBILITY

Rodrigo Soares Nascimento*
Prof^ª. Me. Tássila Pereira Neves**

RESUMO

Os incêndios, principalmente em áreas urbanas, causam todos os anos diversas vítimas e milhões de reais em prejuízos. Dessa forma, a produção de materiais que atuam no retardamento destas chamas vem sendo alvo de constantes pesquisas e desenvolvimento tecnológico. Os polímeros são materiais altamente inflamáveis, sendo classificados como um material combustível e devido a essa peculiaridade contribuem de forma significativa para os incêndios, assim torna-se de fundamental importância o aperfeiçoamento das propriedades poliméricas em termos de segurança e a nível industrial. Com a incorporação de materiais híbridos aos polímeros, essas características, ou seja, as propriedades desses compostos podem ser aprimoradas. Os nanocompósitos são materiais híbridos no qual ao menos uma das partes possui tamanho nanométrico e a agregação destes aos polímeros podem conferir uma melhor resistência térmica e física, possibilitando a aplicabilidade dos polímeros em diversas áreas. Nesse contexto, materiais poliméricos que apresentam uma maior resistência a chamas, foram aplicados em diversos setores como a construção civil e no âmbito tecnológico, porém, alguns retardantes de chamas como, a classe dos halogenados, são apontados por serem poluidores do meio ambiente e de causar desregulação endócrina tanto em humanos como em animais, assim surge à necessidade de produzir novos materiais que sejam ambientalmente corretos e que atendam as demandas da sociedade contemporânea. Um material que se mostrou promissor nesse aspecto foi a argila, um mineral abundante na natureza e acessível, que pode ser usado para a produção de nanocompósitos retardantes a chamas que atuam na inibição dos incêndios através de um mecanismo de barreira de plaquetas de argila, a qual impede a continuação da combustão. A busca das informações foi priorizada em literatura internacional de forma qualitativa, dessa forma, foi possível concluir que essa classe de nanocompósitos é uma das alternativas que pode suprir essa lacuna deixada pelos retardantes de chamas halogenados. Este trabalho busca ser uma revisão bibliográfica, a qual sugere o estudo de um novo material a ser utilizado como retardante de chamas – a bentonita, um tipo de argila abundante e facilmente encontrada no Brasil, o que pode contribuir para a produção desses materiais híbridos retardantes de chamas.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Argilas, Retardante de Chamas.

* Rodrigo Soares Nascimento - aluno de graduação em Química Industrial – UEPB, e-mail: rodrigo.nascimento@aluno.uepb.edu.br.

** Prof^ª. Me. Tássila Pereira Neves - professora do Departamento de Química – UEPB e doutoranda em Engenharia Química- UFCG, e-mail: tassilaneves@yahoo.com.br

ABSTRACT

Fires, mainly in urban areas, cause several victims every year and millions of reais in damages. Thus, the production of materials that act to retard these flames has been the target of constant research and technological development. Polymers are highly flammable materials, being classified as combustible material and due to this peculiarity they contribute significantly to fires, so it is of fundamental importance to improve the polymer properties in terms of safety and at an industrial level. With the incorporation of hybrid materials to polymers, these characteristics, that is, the properties of these compounds can be improved. Nanocomposites are hybrid materials in which at least one of the parts has a nanometric size and the aggregation of these to polymers can provide better thermal and physical resistance, enabling the applicability of the polymers in several areas. In this context, polymeric materials that have greater resistance to flames have been applied in various sectors such as civil construction and the technological field, however, some flame retardants, such as the halogenated class, are pointed out as being pollutants of the environment and cause endocrine disruption in both humans and animals, thus arises the need to produce new materials that are environmentally correct and that meet the demands of contemporary society. A material that showed promise in this regard was clay, a mineral abundant in nature and accessible, which can be used for the production of flame retardant nanocomposites that act to inhibit fire through a clay platelet barrier mechanism, which prevents further combustion. The search for information was qualitatively prioritized in the international literature, thus, it was possible to conclude that this class of nanocomposites is one of the alternatives that can fill this gap left by halogenated flame retardants. This work seeks to be a literature review, which suggests the study of a new material to be used as a flame retardant - bentonite, a type of clay that is abundant and easily found in Brazil, which can contribute to the production of these retardant hybrid materials of flames.

Keywords: Nanocomposites, Clays, Flame Retardant.

1 INTRODUÇÃO

A história da humanidade vem acompanhada de inúmeros acontecimentos marcantes que envolvem incêndios com perdas materiais e de vidas. Diante desses eventos, diversos estudiosos vêm se dedicando a pesquisar meios que propiciem uma maior segurança aos locais e as pessoas que ali circulam.

O presente trabalho visa realizar uma revisão bibliográfica sobre a utilização de materiais retardantes de chamas como uma alternativa viável ao combate aos incêndios e a redução dos seus impactos.

Além disso, busca apresentar um novo campo de pesquisa para os retardantes de chamas a partir dos nanocompósitos, com ênfase nos nanocompósitos de argila, mediante aos bons resultados já apresentados como melhorias em propriedades físicas, químicas, térmicas entre outras, e no fato do Brasil possuir as maiores reservas e ser um dos maiores produtores de argila do mundo, com destaque para o Estado da Paraíba, a abundâncias de suas jazidas e as características da argila bentonita existente nessa localidade.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na história recente do Brasil e do mundo existem várias tragédias que marcaram, não apenas pelo número de vítimas, mas também pelas suas proporções e prejuízos causados. Podemos recordar alguns desses marcantes episódios no cenário nacional como os casos do Edifício Joelma (São Paulo -1974), acidente com o avião da TAM no aeroporto de Congonhas (São Paulo -2007), Boate Kiss (Rio Grande do Sul -2013), incêndio na empresa Ultracargo (Santos -2015), Museu Nacional do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro -2018) incêndio no Ninho do Urubu (Rio de Janeiro -2019) e explosão na fábrica das Pastilhas Valda (Rio de Janeiro -2021).

Diante dos inúmeros acidentes e ocorrências, sejam elas de grande porte ou não, com ou sem vítimas, estudos são realizados a fim de minimizar ou evitar que tornem a ocorrer, propondo novos procedimentos, novos materiais, adequações e melhorias estruturais e entre outros.

De acordo com Braga *et al* (2001), estudos indicam que o advento da descoberta do fogo data de 800 mil anos antes de Cristo. Segundo o Manual de Proteção e Combate a Incêndios de São Paulo – CPNSP (2005) o fogo é o resultado de uma reação química de combustão que desprende luz e calor devido à combustão de materiais diversos. Para que haja a combustão, torna-se necessário a existência simultânea dos três vértices do triângulo teórico conhecido com Triângulo do Fogo (Figura 1)

Figura 1– Triângulo do Fogo



Fonte: ResearchGate.net

O Triângulo do Fogo é composto pelos elementos combustível, comburente e o calor. Entende-se por combustível, uma substância capaz de queimar e propiciar a propagação do fogo, com exemplos pode-se citar a madeira, os tecidos, a gasolina, o álcool, o hidrogênio e dentre outros. (MANUAL DE BOMBEIROS, 2016).

Já o comburente é o elemento que mantém as chamas e as torna intensas e brilhantes. O comburente natural é o oxigênio, presente no ar atmosférico na porcentagem de 21% (ATKINS e JONES, 2012), sendo que o mínimo necessário para sustentar a combustão encontra-se entre 9% e 15%. (CPNSP, 2005; MANUAL DE BOMBEIROS, 2016)

E por fim, temos o calor, compreendido como sendo uma forma de energia. É o elemento que dá início ao fogo e o faz se propagar. Pode ocorrer na forma de uma faísca, uma chama ou até um aquecimento em máquinas e aparelhos energizados. (CPNSP, 2005)

“Em suma, toda vez que os combustíveis, em presença do oxigênio, encontram calor, e somente calor, transmitido por irradiação (de um prédio em chamas para outro); por convecção (por meio de fumaça oriunda de outros pavimentos) ou condução (aquecimento de esquadrias), em quantidade suficiente para combustão, haverá a chama.” (NETO, 1995)

Os métodos de extinção de incêndios levam em consideração o Triângulo do Fogo e seus elementos, ou seja, para que o fogo seja extinto, basta eliminar um ou mais elementos do triângulo do fogo.

Segundo Batista (2019) dentre os métodos de extinção temos:

- Extinção por retirada de material ou isolamento: remove-se o material que está queimando ou materiais próximos ao fogo;
- Extinção por retirada de comburente ou abafamento: reduz o fornecimento de oxigênio ou impede o contato do oxigênio com o fogo, utilizando uma manta para abafar o local;
- Extinção por retirada de calor ou resfriamento: aplica-se água sobre o local a fim de reduzir a temperatura e eliminar o calor, apagando o fogo;
- Extinção Química: é o procedimento que utiliza um agente químico específico o qual irá combinar-se com os vapores inflamáveis liberados na combustão, tornando uma mistura não inflamável.

Na categoria de Extinção Química faz-se necessário a existência de um agente extintor. De acordo com a NBR 12693, o agente extintor é definido como sendo uma substância utilizada para a extinção do fogo. Esse agente deve ser utilizado a fim de evitar perigos pessoais, agravamento do incêndio e atender ao critério de aplicabilidade com base na classificação dos incêndios (Figura 2). (GUERRA, COELHO e LEITÃO, 2006)

Figura 2– Classes de incêndios



Fonte: sanachama.com.br

Diante das demandas da sociedade moderna e dos avanços tecnológicos, surge a necessidade de novos materiais com novas propriedades e características ou a melhoria delas, como por exemplo, maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica, sendo possível também o aperfeiçoamento das propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas. Desse modo, em um cenário de incêndio, esses novos materiais irão proporcionar mudanças no comportamento do fogo como a velocidade de propagação, tempo de combustão, tipo de vapores liberados, entre outras características. (NETO,1995; GUERRA, COELHO e LEITÃO, 2006; MANUAL DE BOMBEIROS,2016).

Neto (1995) define *resistência ao fogo* como sendo:

“O tempo que um componente resiste às chamas, impedindo a propagação do fogo, sem alterar seu desempenho original, é entendido como sua RESISTÊNCIA AO FOGO. A perda de desempenho ocorre por colapso, fissuração, aparecimento de fendas e aberturas por onde os gases quentes possam ser transferidos [...]” (NETO,1995)

Esse conceito nos leva a compreender a importância do projeto e do desenvolvimento de um material, conforme afirmou Neto (1995) quando disse que “A principal finalidade de um projeto de proteção contra incêndio é limitar a extensão do fogo à menor área possível. É preciso impedir que o fogo se propague de um ambiente para outro. ”

A necessidade de proteger os materiais/objetos contra incêndio vem sendo estudada e aprimorada há muitos séculos. Segundo Pieroni, Leonel e Fillmann (2017), há registros da utilização de *alúmen* (sulfato duplo de potássio e alumínio) para a diminuição da inflamabilidade da madeira pelos egípcios no ano de 450 a.C. Tempos depois, em meados do século 200 a.C., os romanos utilizavam uma mistura de *alúmen* com vinagre como retardante de chama.

Hindersinn (1990) em seu artigo apresenta outros relatos de utilização de retardantes de chamas como no caso do pedido do Rei Luís XVIII ao físico Louis Gay-Lussac, em 1821 na França, o qual desejava reduzir a inflamabilidade das cortinas do teatro; a busca do químico Willian Henry Perkin, em 1913, para reduzir a inflamabilidade do tecido conhecido como “flanela”, utilizando soluções de estanho de sódio e sulfato de amônia.

Nas últimas décadas, os materiais polímeros vêm ganhando grande destaque, principalmente no que diz respeito à aplicação em eletrônicos e no desenvolvimento tecnológico, proporcionando o atual estilo de vida contemporâneo. Contudo a grande maioria dos materiais poliméricos apresenta uma alta inflamabilidade intrínseca, sendo necessário o uso de aditivos retardantes de chamas para contornar esse problema. (PIERONI, LEONEL e FILLMANN, 2017).

Os retardantes de chamas vêm sendo alvo de constantes mudanças, principalmente os retardantes de chamas que contem halogênios em sua composição, por causa de sua toxicidade e dos problemas ambientais atribuídos a eles como se acumular nos ambientes e, posteriormente, no ser humano, no entanto, ainda não se pode precisar os efeitos desses compostos nos organismos. (DARNERUD, 2003).

Nos tempos atuais, materiais híbridos vêm sendo se destacando devido a melhoria significativa em suas propriedades, tornando-se uma alternativa viável para os retardantes de chamas. Tais materiais híbridos são conhecidos como nanocompósitos, ou seja, são materiais que pelo menos um dos componentes tem dimensão nanométrica (ESTEVES, BARROS-TIMMONS e TRINDADE, 2004).

Os nanocompósitos de materiais poliméricos e argilas vêm sendo alvo de estudo ao longo dos anos. As argilas são um material abundante, barato e possuem características únicas como dimensões em microescala. Os trabalhos pioneiros com nanocompósitos de argila foram abordados no relatório da Toyota em 1987 (FUSHIMA e INAGAKI, 1987), sobre os

nanocompósitos de Nylon-6 e Argila *Montmorilonita* (MMT), resultando em melhorias térmicas e mecânicas quando adicionados 4,7% em peso da argila. (VOSSEN, 2009).

Diante dessa realidade, a busca por novos materiais que atendam as necessidades da indústria e da sociedade, apresenta-se como interessante campo de pesquisa, visto que alguns retardantes de chamas bromados (BRF) já receberam várias proibições em diversas localidades e os octa-dibromofelínico e penta (penta-BDE), que tiveram seu uso restrito na União Europeia desde 2008 e foi banido dos Estados Unidos da América desde 2013. (XIONG *et al* ,2019).

O presente trabalho busca apresentar uma revisão bibliográfica da utilização de retardantes de chamas a base de argila, fazendo uma pesquisa qualitativa das análises de outros pesquisadores que desenvolveram este tema, além de apresentar uma nova possibilidade de pesquisas para materiais alternativos, mais baratos, eficientes, biodegradáveis e que são abundantes no Brasil.

3 RETARDANTES DE CHAMAS

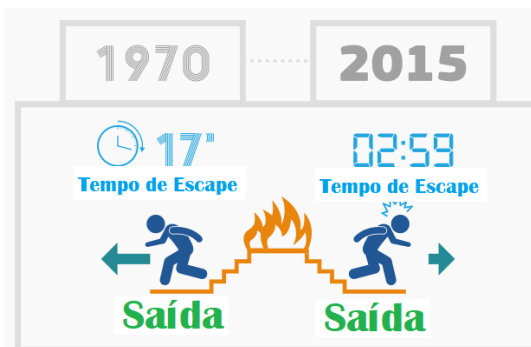
Segundo a Associação Brasileira da Indústria dos Retardantes de Chamas-ABICHAMA (2021), existem mais de 200 tipos de retardantes de chamas, nos quais utilizam o bromo, cloro, fósforo, nitrogênio e hidróxidos metálicos como elementos químicos constituintes desses retardantes.

Vale salientar que os aditivos são substâncias incorporadas a confecção de um material, de modo a conferir uma maior eficácia extintora (GUERRA, COELHO e LEITÃO, 2006), ou seja, de acordo com a ABICHAMA (2021) “o termo *retardante de chamas* não se refere a uma classe específica de produtos químicos, ele descreve uma função. ”

“Os retardantes de chama são substâncias químicas que possuem a ação de retardar a ignição, diminuir a velocidade de queima e minimizar a emissão de fumaça dos materiais aos quais são incorporados. Eles são aplicados para reduzir a inflamabilidade intrínseca dos polímeros, aumentando sua resistência à combustão. Ou seja, o uso do retardante de chama torna a propagação do fogo mais lenta, proporcionando um dos maiores benefícios do uso desse tipo de produto: salvar vidas.” (ABICHAMA, 2021)

A Figura 3 apresenta uma comparação entre um tempo de escape que uma pessoa teria, em média, para sair de um incêndio caso este ocorresse nos anos de 1970 e 2015, mediante a evolução dos estudos e desenvolvimento de aditivos retardantes.

Figura 3– Média de Tempo de Escape de um incêndio - comparação

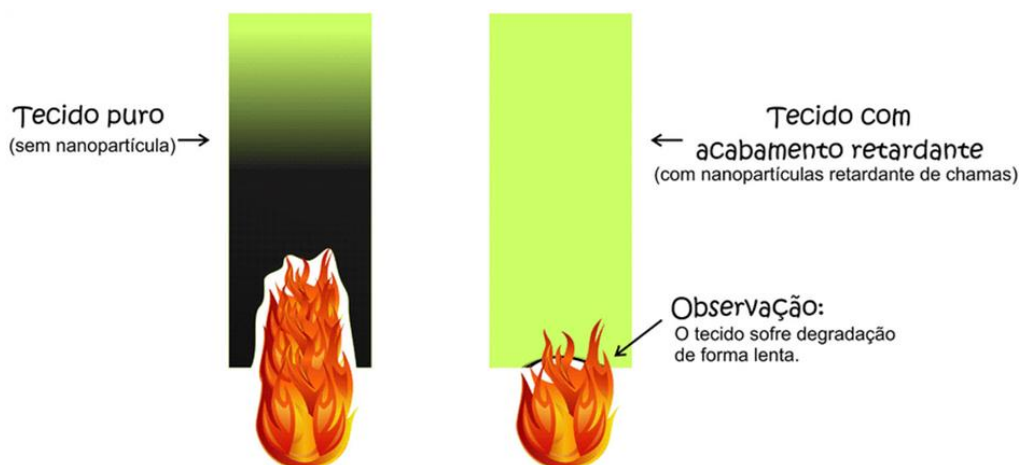


Fonte: ABICHAMA, 2021 - adaptada

A principal função da utilização de aditivos retardantes de chamas é reduzir os impactos que um dado material pode sofrer ao ser exposto a uma chama ou uma fonte de calor

externa (Figura 4), retardando os efeitos ou suprimindo as consequências sofridas por essa exposição, interferindo na degradação desses materiais, proporcionando uma maior segurança e possibilitando uma maior aplicabilidade. (RODRIGUES,2014)

Figura 4– Tecido com e sem o aditivo retardante de chama.



Fonte: GOMES, COSTA e MOHALLEM,2016

Ou ainda, a utilização de aditivos como redutores de chamas tem como objetivo, inibir ou retardar a propagação das chamas em um material, uma vez que eles possuem um elevado calor específico, impedindo que a combustão de um material seja rápida, dando tempo para que uma ação anti-incêndio possa ser executada, como a evacuação de pessoas do local de incêndio ou uso de extintores de incêndio em um local específico. (WEIL e LEVCHIK, 2015).

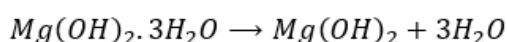
Esses aditivos podem ser classificados em quatro grupos, são eles (Tabela 1):

Tabela 1– Classificação dos aditivos retardantes

CLASSIFICAÇÃO	DESCRIÇÃO
Inorgânicos	Compostos inorgânicos como hidretos metálicos de alumínio (Al), magnésio (Mg), antimônio (Sb) e estanho (Sn); Abrandam a pirólise, liberando moléculas de água em estado gasoso, diluindo a mistura de oxigênio;
Orgânicos Halogenados	Clorados (Cl) e Bromados (Br); Atuam principalmente em fase gasosa, substituindo os radicais livres (H+) e (OH-) por (Cl- ou Br-) extinguindo a chama;
Organofosforados	Retardantes a base de fósforo (F); Podem atuar em fase sólida ou gasosa; Quando aquecidos, liberam ácido fosfórico na forma polimérica, inibindo o processo de pirólise;
Nitrogenados	Retardantes que contém nitrogênio (N); Liberam gases inertes de nitrogênio que diluem a mistura de oxigênio, evitando a combustão;

Fonte: PIERONI, LEONEL e FILLMANN (2017) ; ABICHAMA, 2021

Segundo Chen e Wang (2010), os principais exemplos da classe dos *Inorgânicos* são o trióxido de alumínio e a alumina tri-hidratada (THA), o hidróxido de magnésio e o hidróxido de alumínio. Uma maneira de exemplificar a atuação desses aditivos é analisando o comportamento do hidróxido de magnésio, que atua por meio de um mecanismo de decomposição endotérmica nos respectivos óxidos de água, formando o vapor de água que é liberado no meio, isolando a chama e diluindo os gases inflamáveis, na fase gasosa, conforme a reação descrita a seguir:



Um óxido de metal que vem ganhando espaço na área dos compostos retardantes de chama é o óxido de zinco (ZnO) por apresentar as seguintes vantagens: eficiência de custo, numerosos sítios ativos, alta reatividade superficial e baixo impacto ambiental. A incorporação do óxido de zinco aos compostos poliméricos é responsável por absorver o calor transmitido ao entorno/vizinhança, atrasando o impacto térmico a uma estrutura polimérica. (VAHIDI *et al*, 2021).

Segundo Vahidi *et al* (2021), com o avanço da nanotecnologia, as nanopartículas de óxido de zinco agem auxiliando os mecanismos retardantes de chamas interluminescentes (IFR) onde, durante a combustão, atuam formando uma camada de carbonização expandida. Esse sistema depende geralmente de três componentes para funcionar, uma fonte de ácido, uma fonte de carbonização e um agente de expansão; quando as partículas de zinco são dispersas, elas auxiliam na formação uma camada de carvão mais homogênea e compactada.

Na categoria dos *Organofosforados*, os compostos de fósforo em particular os polifosfatos, são conhecidos por suas propriedades retardantes de chamas, esses compostos atuam redirecionando as reações de decomposição em favor das reações que geram carbono ao invés da formação dos demais produtos da combustão como o dióxido de carbono (CO₂) e o monóxido de carbono (CO). Desse modo, provoca a formação de camada superficial de carvão, a qual previne o oxigênio de entrar em contato com o material inflamado. O fósforo sozinho não é capaz de formar carvão em poliolefinas, sendo necessário uma fonte de nitrogênio para se atingir o produto desejado. (STARK *et al*, 2010). Um exemplo é o Polifosfato de Amônio, que apresenta boas qualidades para um retardante de chamas como menor carregamento, menor custo e excelente processabilidade e por ser livres de halogênios, não produz fumaça tóxica como os retardantes de chamas a base de halogênios, funcionando na fase condensada ou através da intumescência. (LIM *et al*, 2016).

Os retardantes orgânicos ainda podem ser classificados em reativos e não reativos. Os não reativos são formados pelos compostos halogenados e organofosforados (RABELLO e D e PAOLI, 2013). Segundo Tonello (2019), nos retardantes não reativos não há ocorrência de ligações químicas junto as cadeias poliméricas. Já os retardantes reativos se diferenciam dos anteriores por possuírem a capacidade de se ligarem quimicamente a cadeia polimérica. (PIERONI, LEONEL e FILLMANN, 2017)

3.1 Retardantes orgânicos não reativos

Os incêndios são grandes causadores de prejuízos de materiais e de vítimas. No intuito de minimizar a sua ocorrência, surgiu a necessidade de proteger os materiais. Por esse motivo, diversos produtos encontrados no nosso cotidiano são desenvolvidos com a incorporação de retardantes de chamas. (NETO,1995; TONELLO,2019)

Segundo o site *Flameretardants-online*, mantido pela *Clariant Corp.* – empresa multinacional suíça de especialidades químicas, declara que o consumo mundial de

retardantes de chamas, no ano de 2019, alcançou a expressiva quantidade de 2,39 milhões de toneladas.

Pieroni, Leonel e Fillmann (2017) afirma que:

Cerca de 40,4% da sua produção mundial de retardantes de chamas corresponde a hidróxido de alumínio, 19,7% de bromados, 14,6% de fosforados, 11,3% de clorados, 8,4% de óxido de antimônio e 5,6% de outros.

Sabemos que os retardante de chamas orgânico abrangem uma grande classe de compostos, onde os principais exemplos desse grupo são Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs), hexabromociclododecano (HBCD), tetrabromobisfenol (TBBPA), novos retardadores de chama bromados (NBFRs) e os retardantes de chamas halogenados.

Os PBDEs encontram vasta aplicação industrial estando presentes em plásticos têxteis, invólucros e circuitos eletrônicos. Compostos bromados atuam em conjunto com outros retardantes de chamas, aumentando sua eficácia, através de um mecanismo que tem como objetivo evitar a pirólise do material polimérico, pois na etapa de aquecimento ocorre a fusão do composto de boro formando uma camada de “borax”, a qual impede a retroalimentação da chama. (ABDALLAH, PAWAR e HARRAD, 2015; GALLO, 1996).

Segundo Martins (2013) e Tonello (2019), retardantes halogenados bromados apresentam características tóxicas e nocivas ao homem e o meio ambiente. Informações essas também foram apresentadas no PARECER TÉCNICO N° 514/2018 – IBAMA, conforme descrito a seguir:

Devido às suas propriedades físico-químicas, alguns retardantes bromados são resistentes à degradação físico-química e biológica e, por isso, apresentam alta persistência no ambiente. São lipófilos e hidrofóbicos, podendo então bioacumular e biomagnificar ao longo da cadeia trófica, podendo apresentar toxicidade aos organismos. Algumas dessas substâncias (PBBs, Penta-BDE, Octa-BDE e Deca-BDE) já viram a sua produção e comercialização restringida ou proibida na União Europeia e no Japão. Em 2009, os tetrabromodifenis éter (tetra-BDE), os pentabromodifenis éter (penta-BDE), os hexabromodifenis éter (hexa-BDE), os heptabromodifenis éter (hepta-BDE) e o hexabromobifenil (HxBB) foram incluídos no Anexo A da Convenção de Estocolmo por serem considerados Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), e viram a sua produção, uso e comercialização proibidos, visando a sua total eliminação. (PARECER TÉCNICO N° 514/2018 – IBAMA)

Além disso, os retardantes halogenados são acusados de diversos problemas ambientais como emitir fumaça tóxica ao meio ambiente e por esse motivo, alguns desses retardantes tiveram seu uso proibido. (ABDALLAH, PAWAR e HARRAD, 2015; PIERONI, LEONEL e FILLMANN, 2017)

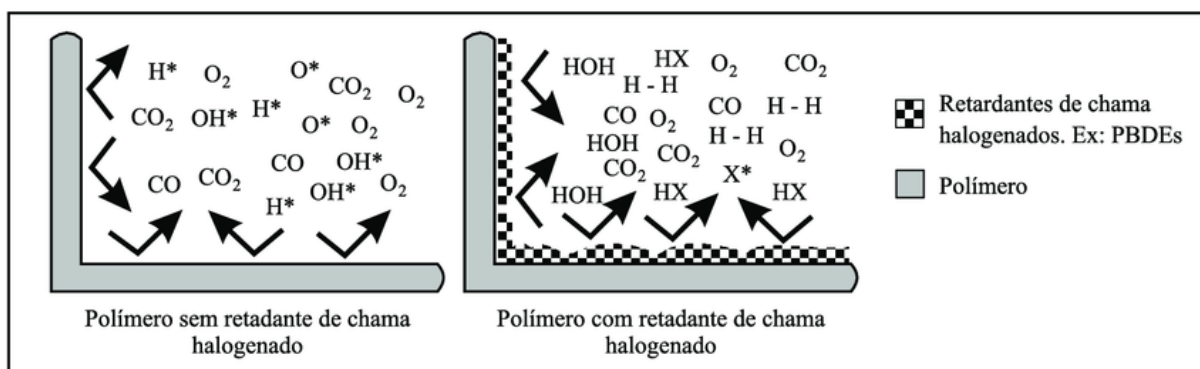
Os retardantes de chamas bromados são, de maneira geral, persistentes, lipofílicos e apresentam elevado potencial para bioacumulação, tendo sua ocorrência na biota associada a efeitos deletérios, além de produzirem grande quantidade de fumaça e gases tóxicos nos incêndios. A presença desses compostos já foi relatada em todos os compartimentos ambientais e em diferentes regiões do globo, incluindo regiões remotas onde não há histórico do seu uso e/ou produção (por exemplo, as regiões polares). (PIERONI, LEONEL e FILLMANN, 2017)

Embora os retardantes a base de halogênios orgânicos como Cl, Br, encontrem barreiras ambientais e de saúde, eles são difíceis de serem substituídos pois, quando comparados, eles exibem um melhor retardamento das chamas dentre outras características, como: baixo custo, baixo carregamento, maior estabilidade térmica (decompõem em

temperaturas médias de cerca 3300°C), apresentam pouco gotejamento por derretimento (gotejamento pode ser fonte de ignições secundárias), deterioração de propriedades mecânicas (quanto maior a concentração de retardantes de chamas maior a deterioração, no caso de retardantes menos eficientes, têm-se uma perda maior dessa propriedade). Além disso, quando comparados, observa-se que apenas 10% em peso dos BFRs são compostos de retardantes de chamas bromados, o que equivale a cerca de 30-50% em peso dos retardantes de chamas orgânicos presentes na composição. (JADHAV, 2018).

Em contrapartida, os retardantes de chamas orgânicos halogenados apresentam algumas desvantagens como a persistência de suas chamas (difíceis de serem extinguidas) liberam substâncias que são bioacumulativas e sua toxicidade tem por consequência uma possível desregulação endócrina. Esses retardantes atuam por meio interações nos processos iniciais de combustão com os radicais formados no início da combustão. Os halogênios liberados ajudam e excluem o oxigênio gasoso, formando uma camada de carbonização que inibem a propagação do fogo, dessa forma, também reduzem a produção de fumaça liberada, ajudando no processo de uma possível fuga de incêndio (Figura 5) (KOLIC *et al*, 2009).

Figura 5- Mecanismo de ação dos retardantes de chama halogenados durante a combustão.



Fonte: PESTANA, C. R *et al*. 2008.

Como já mencionado, a utilização dos retardantes visa minimizar os efeitos desastrosos da queima de determinados materiais como, por exemplo, os polímeros. (RODRIGUES, 2014). Segundo Nunes (2010), o aditivo irá agir em uma dessas três fases: química, física ou evitar a formação do fogo. Para tal, precisamos entender como ocorre esse processo de combustão nesse tipo de material.

3.2 Combustão de materiais poliméricos

Os polímeros mais comercializados são geralmente a base de petróleo e, portanto, altamente inflamáveis. Contudo, a inflamabilidade de um material não é uma característica própria, ela depende da quantidade de calor liberado e de combustível disponível, para que o ciclo de combustão possa continuar (AHMED *et al*, 2018). Os polímeros são materiais que naturalmente podem favorecer a decomposição de sua fase sólida gerando assim mais combustível e dessa forma alimentando o triângulo de fogo. (SABA *et al*, 2015).

De acordo com GALLO *et al* (1998), o processo de queima de um material polimérico pode ser dividido em cinco etapas sendo elas aquecimento, pirólise, ignição, combustão ou propagação e extinção, como descrita na Tabela 2.

Tabela 2 – Etapas e descrição da queima de material polimérico

ETAPAS	DESCRIÇÃO
AQUECIMENTO	Nesta etapa uma fonte externa de calor é recebida pelo material, tornando-o mole ou funde-se, começando a fluir. A transferência de energia pode se dar por contanto direto com a chama ou por condução, através de um intermediário sólido, sendo o calor específico, condutividade térmica e calor latente os principais fatores envolvidos.
PIRÓLISE	É a decomposição térmica do material que ocorre após a fase de aquecimento. Nela, dependendo da composição do polímero, pode liberar gases combustíveis, gases não combustíveis, gases corrosivos, líquidos, partículas sólidas e radicais livres; na presença de oxigênio os radicais formam um ciclo de reações fechados que acelera a decomposição do material.
IGNIÇÃO	Quando existe a presença de gases combustíveis e oxigênio suficiente disponível no meio, a ignição ou combustão do produto pode ocorrer. Essa etapa pode ocorrer quando uma fonte de calor externo ou no caso de o material encontrar-se à temperatura muito elevada. A ignição do polímero depende do tipo de material que este foi constituído.
PROPAGAÇÃO	É a etapa onde a queima do material polimérico se espalha para demais regiões do produto; a propagação depende da quantidade de produto disponível na pirólise para que se haja uma retroalimentação do processo.
EXTINÇÃO	Após o fogo consumir boa parte material combustível disponível, o processo de alimentação da queima vai reduzindo. Esse processo também pode ocorrer mediante a redução do fornecimento de oxigênio. Nessas condições, o calor gerado também não é mais suficiente para manter a elevada temperatura do material, ocorrendo a extinção das chamas.

FONTE: TONELLO, 2019; RABELLO e DE PAOLI, 2021

As etapas do processo de queima de um material são apresentadas na Figura 6.

Figura 6- Processo de queima e suas etapas

Fonte: Rabello e De Paoli (2013).

Para Rabello e De Paoli (2013), para o emprego de materiais poliméricos na manufatura de produtos de diversas finalidades faz-se necessário evitar a combustão, propagação da chama ou a evolução de fumaça em caso de incêndio.

Uma forma de medir a resistência de um material polimérico é através do Teste de Inflamabilidade. Os ensaios mais criteriosos utilizam a Norma UL94 do *Underwriters Laboratories* (UL) – laboratório americano de controle de qualidade. O laboratório UL ainda dispõem de diversas classificações de acordo com a realização de ensaios baseados em padrões e normas da *International Organization for Standardization* – ISO e da *American Society for Testing and Materials* –ASTM como ISO 3795 - determinação do comportamento de queima de materiais interiores e ASTM D635 - método de teste padrão para taxa de queima e/ou extensão e tempo de queima de plásticos em uma posição horizontal.

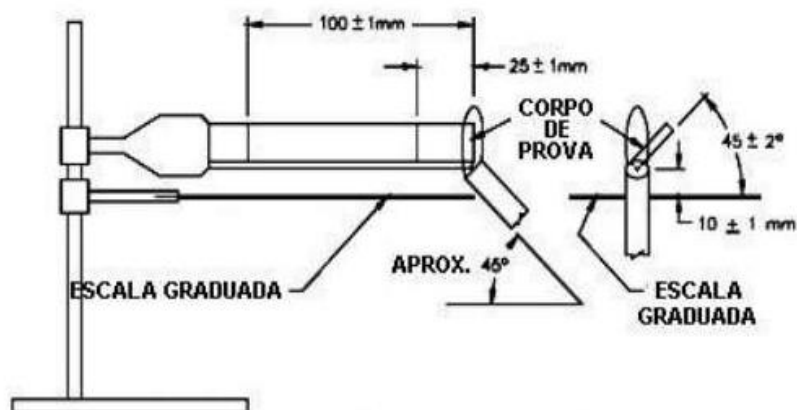
No Brasil, o Conselho Nacional de Trânsito - CONTRAN é quem regulamenta os Testes de Inflamabilidade voltados para uso de revestimento interno dos veículos que entram no país, com base na Resolução CONTRAN nº 498 de 29 de julho de 2014 e nas ABNT NBR IEC 60695.

A Norma UL 94 é a mais aceita para se medir o poder dos aditivos retardante de chamas. Através dela, podem-se realizar dois tipos de teste para se avaliar o comportamento do polímero perante o fogo, são eles: o Ensaio UL94 – V, onde a amostra a ser testada encontra-se na posição vertical e aplica-se fonte externa de calor e o Ensaio UL94 – H, onde a amostra encontra-se na posição horizontal com a face voltada para a chama.

De acordo com a Norma UL 94, a classificação de inflamabilidade de um material depende de certos fatores como o tipo de equipamento e de sua aplicabilidade (uso particular envolvido). A resposta de um produto a chamas depende das características como tamanho, forma, facilidade de ignição, taxa de queima, propagação da chama, contribuição do combustível, intensidade da queima e produtos de combustão.

Esse padrão avalia os materiais durante e após a queima. A sua avaliação para risco de incêndio deve conter os seguintes fatores: combustível, intensidade da chama, produtos de combustão e fatores ambientais sendo estes a intensidade da fonte, orientação do material exposto e a atuação do vento sobre o material. Dessa forma, as possíveis interferências também podem ser causadas pela densidade do material, cor e espessura do material e os resultados dos testes realizados em laboratório podem não ser observados em condições reais.

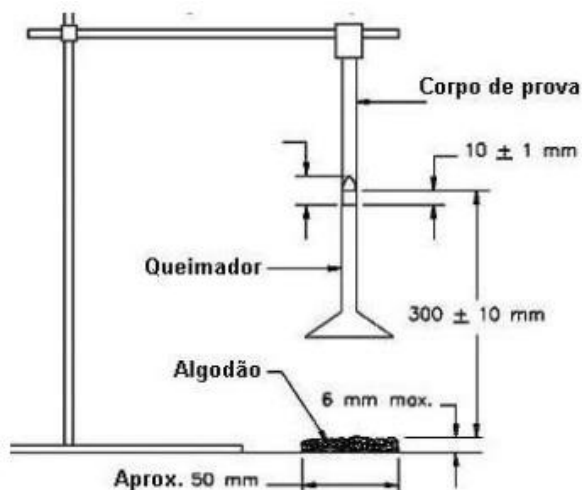
O teste de queima horizontal UL94 – H é feito geralmente em triplicata de amostras, de modo que, se uma amostra não atender os requisitos, outro conjunto de triplicata deve ser testado. Desse modo é possível obter uma classificação precisa quanto ao tipo de material testado. Após a coleta da amostra são feitas cinco marcas ao longo do material, a chama é proveniente de um *bico de Bunsen*, sendo aplicada em um ângulo de 45 graus durante 30 segundos. A distância do queimador para o corpo de prova é de 25 mm. Se a combustão continuar, registra-se também o tempo que a chama percorre de uma marca a outra, sendo avaliados o tempo de combustão e a extensão do material danificado. A Figura 7 representa o esquema desse teste.

Figura 7 - Esquema do teste de queima horizontal

Fonte: UL 94 (2020).

Já o teste de queima vertical UL94 – V é realizado com um conjunto de cinco amostras, sendo que a altura de chama é de geralmente $20\text{mm} \pm 1\text{mm}$; a distância da base do material é de aproximadamente 10 mm. Existe também a presença de algodão na parte inferior para se registrar possíveis gotejamentos.

O tempo de exposição à chama é de aproximadamente 10 segundos. Em seguida, registra-se o tempo que o material se auto extingue. Uma vez finalizado o teste, o corpo de prova pode receber três classificações V – 0, V – 1 e V – 2, utilizando os critérios apresentados na Tabela 3 (ASTM D635-14, UL-94) e seu esquema pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8 - esquema do teste de queima vertical

Fonte: UL 94 (2020).

Tabela 3 - Classificação de resistência a chama teste de queima vertical (UL 94)

GRAU	REQUISITOS
V – 0	As amostras não queimam mais de 10 segundos, após a aplicação da chama. O total de tempos de combustão não deve exceder 50 segundos para cada série de 5 amostras. As amostras não devem sofrer combustão até o seu prendedor (5 polegadas). As amostras não devem projetar partículas que provoquem a ignição do

	algodão colocado na base. Nenhuma amostra deve permanecer em combustão durante mais de 30 segundos, depois de removida a chama.
V – 1	Nenhuma amostra deve permanecer em combustão chamejante durante mais de 30 segundos, depois de removida a chama. O tempo total de combustão não deve exceder 250 segundos em cada série de 5 amostras. As amostras não devem sofrer combustão até o seu prendedor (5 polegadas). As amostras não devem projetar partículas que provoquem a ignição do algodão colocado na base. Nenhuma amostra deve permanecer em combustão com chama durante mais de 60 segundos, depois de removida a chama.
V – 2	Nenhuma amostra deve permanecer em combustão chamejante durante mais de 30 segundos, depois de removida a chama. O tempo total de combustão não deve exceder 250 segundos em cada série de 5 amostras. As amostras não devem sofrer combustão até o seu prendedor (5 polegadas). As amostras podem projetar partículas que provoquem a ignição do algodão colocado na base. Nenhuma amostra deve permanecer em combustão com brilho durante mais de 60 segundos, depois de removida a chama.

Fonte: Adaptado UL-94 (2020).

4 NANOCOMPÓSITOS

Diante da necessidade de aperfeiçoamento das propriedades físicas e químicas dos polímeros, eles são frequentemente reforçados com enchimentos de vários tamanhos, desse modo, ampliam-se as áreas que tal polímero pode ser utilizado.

Os preenchimentos em nano escala apresentam várias formas como a isotrópica e anisotrópica, que vistas no microscópio, tem forma semelhante a folhas e agulhas. (FU *et al*, 2019).

De acordo com Jordan *et al* (2005), só são consideradas nanocompósitos e utilizadas para o preenchimento dos materiais, partículas com tamanho na faixa de dimensão entre 1 a 100 nm.

Os nanocompostos poliméricos são provenientes da fusão de dois ou mais materiais, a fim de preservar as melhores características de ambos. Dessa forma, apresentam propriedades mecânicas superiores (PACK *et al*, 2009). Esses nanocompostos apresentam cerca de menos de 10% de nanopartículas inorgânicas dispersas na matriz polimérica, sendo a dispersão um fator importante para essas melhorias nas características desses materiais. Vários tipos de carga podem ser utilizados para preparar-se uma matriz polimérica, os exemplos mais conhecidos são; argila, grafite, sílica e nanotubos de carbono. (OLIVEIRA *et al*, 2017).

Os nanocompósitos poliméricos podem ser classificados em três grupos principais que estão de acordo com o tamanho da partícula que preenche a matriz polimérica. O primeiro grupo pode ser classificado como sendo os que possuem o preenchimento em ao menos um componente em nanoescala bidimensional, como exemplos tem-se os silicatos em camadas e grafenos (SANG *et al*, 2016).

O segundo tipo possui mais partículas em tamanho nanométrico, formando uma estrutura de aglomerado unidimensional. Nesse grupo estão as nanofibras e os nanotubos, o exemplo mais conhecido é o nanotubo de carbono, o qual é usado como reforço nos materiais poliméricos. Já o terceiro tipo, são os nanocompósitos que possuem preenchimento em três dimensões, esse tipo de partículas é iso-dimensionais, os exemplos são a sílica esférica, nanoclusters, semicondutores e pontos quânticos. (MAI e YU, 2006).

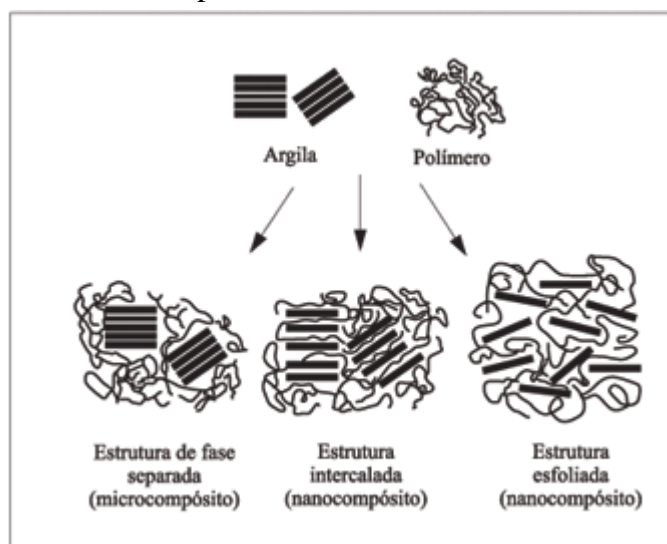
As vantagens dos nanocompostos poliméricos em relação aos demais nanocompósitos convencionais são as propriedades térmicas e mecânicas similares ou superiores, mesmo usando uma quantidade baixa de cargas. No caso das argilas, essa vantagem se dá pela

habilidade das camadas de silicato em se esfoliar-se e dispersar-se na matriz polimérica, dessa forma esses nanocompostos poliméricos apresentam também boa biodegradabilidade e resistência a oxidação, além de baixa permeabilidade a gases. (WANG *et al*, 2004).

Segundo Gacitua, Ballerini e Zhang (2005), os nanocompósitos podem ser caracterizados em três tipos principais (Figura 9 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**):

- Nanocompósitos intercalados; onde as cadeias poliméricas entram no espaço entre as folhas de argila, aumentando o espaço interlamelar; contudo o empilhamento é preservado.
- Nanocompósitos esfoliados: as folhas de argilas encontram-se soltas e de forma aleatória na matriz polimérica; a matriz e as galerias estão sem forma definida.
- Microcompósitos separados por fase: o empilhamento retém a distância interlaminar original sem ocorrer mistura com a matriz.

Figura 9 - Estruturas dos nanocompósitos



Fonte: PAIVA, MORALES e GUIMARÃES, 2006. Adaptado

4.1 Nanocompósitos de Argilas

Segundo Valapa *et al* (2017) nanocompósitos de argilas, tem como seu principal constituinte o grupo silicato (SO_4^-) e os minerais que possuem formação em tetraedro, que possibilitam diferentes combinações entre si, as quais podem ser classificadas em;

- Nesossilicatos - que apresentam forma de unidade única;
- Sorosilicatos - com suas duplas unidades, formato de folhas;
- Filossilicatos – apresenta várias camadas, sendo esse o material mais usado na produção dos nanocompósitos.

A maioria das argilas apresentam propriedades químicas e estruturas diferentes. Dependendo da quantidade de água no interior da estrutura das argilas, elas apresentam diferentes níveis de substituição de seus cátions. (MADHUMITHA *et al*, 2018).

As partículas de argila são muito finas, o que é uma característica desejável para produção de nanocompósitos. Essas partículas apresentam uma grande área superficial e alta

estabilidade. Outra propriedade notável das argilas é a sua capacidade de intercalação, o que facilita a dispersão das folhas de argilas dentro da matriz polimérica (KILIARIS e PAPASPYRIDES, 2010). Essa dispersão é desejável visto que promove um maior contato entre a argila e o material polimérico, facilitando as interações entre esses dois materiais. (ZDIRI ELAMRI e HAMDAOUI, 2017).

A argila que mais se destaca na produção de nanocompósitos é a *Montmorillonita*, uma argila da família dos filossilicatos. Sua composição consiste em duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central de octaédrica de alumina, unidas entre si por dois átomos de oxigênio comuns, em ambas as folhas. Outra característica importante é que possui 80% dos cátions trocáveis, dessa forma permite a sua modificação para a produção dos nanocompósitos. (UDDIN, 2008).

Segundo ZDIRI, ELAMRI e HAMDAOUI (2017), a *Montmorillonita* é usada na preparação de nanocompósitos pelos seguintes motivos:

- Grande capacidade de intumescimento, que é a capacidade de quanto um material pode absorver de um material líquido, sendo este pertencente ao grupo da esmectita;
- Baixa espessura e grandes dimensões;
- Alta área superficial;
- Alto fator de forma permitindo que tenha uso em aplicações com a finalidade formar uma barreira de gases;
- Caráter inorgânico o que permite uma melhoria de resistência a chamas no nanocompósito obtido;
- Outras características são as trocas catiônicas e capacidade de inchaço em meio aquoso.

As partículas de argilas e os polímeros geralmente não dispersam entre si com tanta facilidade em virtude de as argilas serem altamente hidrofílicas, sendo necessário uma modificação de sua superfície para uma superfície hidrofóbica. Um método bem aceito de modificação das argilas é o método da troca catiônica, o qual também permite a intercalação das cadeias poliméricas dentro das galerias das argilas. (SINGLA *et al*, 2012).

Esse método consiste em substituir os cátions de compensação presente nas galerias das argilas por cátions, que são surfactantes apresentam uma porção hidrofóbica e hidrofílica na mesma molécula. Essa modificação pode ser feita em meio aquoso ou em meio sólido, utilizando um misturador de alto cisalhamento com moléculas orgânicas secas. Tal método é baseado nas interações íon-dipolo entre os grupos polares e os cátions nas intercadas. (GANGULY *et al*, 2011).

Essa modificação permite a expansão das camadas de argila, o que facilita na entrada da cadeia polimérica, tornando a argila compatível com a matriz, permitindo a esfoliação e a intercalação. Os surfactantes mais utilizados são os sais de aquil-amônio. (JLASSI, KRUPA e CHEHIMI, 2017).

4.2 Mecanismo Retardante de Chamas para Nanocompósitos de Argila

A argila mais utilizada para a produção de nanocompósitos é a *Montmorillonita*, pois é facilmente encontrada na natureza e pode ser obtida com alta pureza e baixo custo. Contudo a propriedade que mais se destaca é a grande possibilidade de intercalação, que permite que se possa realizar modificações orgânicas e adicionar várias propriedades desejáveis, uma vez que possui a propriedade de ser hidrofílica, permitindo a fácil dispersão em sistemas aquosos, mas não em sistemas poliméricos. Ainda assim, é possível realizar a modificação dos cátions,

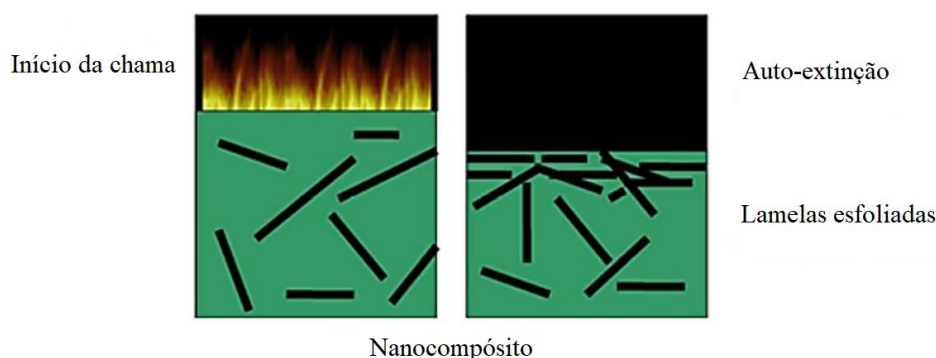
usando-se cátions alquilamônio e alquilfosfônio, transformando-as em hidrofóbicas, o que permite a dispersão em sistemas poliméricos. (MORGAN e WILKIE,2007 e 2010; ARAO, 2015).

Para ARAO (2015), os nanocompósitos de argila são divididos em três categorias de acordo com as propriedades das argilas: imiscíveis (microcompósitos), intercalado e esfoliado (ou delaminado).

O tipo mais requisitado pela indústria é o esfoliado, pois apresenta propriedades mecânicas superiores aos nanocompósitos a base de argila. Aqueles que apresentam <5% de carga, já são utilizados comercialmente como retardantes de chamas. (HE *et al*,2020).

O mecanismo retardante de chamas dos nanocompósitos à base de argila é semelhante ao mecanismo utilizado em nanocompósitos de carbono (Figura 10), consistindo em reduzir o pico de liberação de calor (PHRR), através de um meio físico, com a formação de uma barreira superficial protetora de plaquetas de argila, acumulando uma pequena quantidade de carvão carbonoso. Essa formação de plaquetas origina-se no momento da degradação do polímero onde a formação de bolhas de ar empurra as plaquetas em direção à superfície, onde elas se aglomeram e formam a barreira. (KASHIWAGI *et al*, 2017, GIRI, NAYAK, e RAHAMAN, 2021).

Figura 10- Função da argila e da estrutura do nanocompósito para a inflamabilidade.



Fonte: Barbosa, 2009.

A inclusão de argila em nanocompósitos pode diminuir o PHRR e o tempo de ignição (IT), contudo não pode mudar a taxa total de liberação de calor (THRR) (HE *et al*,2020).

A formação e o impacto que essa barreira formada pode exercer, depende do fluxo de calor externo. Sendo assim, um fator que determina a escolha dos retardantes de chamas com nanocompósitos de argila é o avanço de uma camada desse composto na superfície do material. A adequação desses nanocompósitos depende do tipo de matriz. Essas características foram observadas nos polímeros polietileno (PE), polipropileno (PP), polimetilmetacrilato (PMMA) (GIRI, NAYAK, e RAHAMAN, 2021).

5 ARGILA BENTONITA

O termo bentonita faz referência a região do *Fort Benton Wyoming* - EUA (LUZ e OLIVEIRA, 2008). De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM (2011), a bentonita é um mineral formado por argilominerais do grupo das esmectitas.

Com base em um relatório do DNPM intitulado “Bentonita”, disponibilizado pela Agência Nacional de Mineração – ANM (2011), o Brasil ocupa o primeiro lugar no ranking mundial de maiores reservas e produções da argila bentonita, seguido da Alemanha, Estados Unidos e Espanha.

No Brasil, o Estado da Paraíba é o maior produtor de bentonita do país (FIGUEIRÊDO *et al*, 2013). As principais jazidas dessa argila encontram-se em operação nos municípios de Boa Vista - PB, no entanto, os municípios de Cubati – PB e Pedra Lavrada –PB apresentam grande potencial produtivo. (DNPM, 2011; FIGUEIRÊDO *et al*, 2013). De acordo com Costa (2019), além da Paraíba, os Estados de São Paulo, Bahia e Piauí são grandes produtores nacionais.

Segundo o DNPM (2011), as principais utilizações da argila bentonita são: componente de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo; aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição; pelotização de minério de ferro; descoramento de óleos e clarificação de bebidas; impermeabilizante de solos; absorvente sanitário para animais de estimação; carga mineral em produtos farmacêuticos, rações animais, produtos cosméticos e outros; agente plastificante para produtos cerâmicos; composição de cimento, entre outros.

Devido a sua abundância, o baixo custo produtivo para a sua obtenção e ampla variedade de aplicações, além de suas características como alta capacidade de troca iônica e elevada área superficial, a argila bentonita possui elevado potencial de estudo e produção de retardantes de chamas.

6 CONCLUSÃO

Esse trabalho torna-se relevante devido a sua contribuição conceitual e por apresentar alternativas aos usos dos retardantes de chamas convencionais, que ainda são muito usados hoje devido ao seu baixo custo e sua eficiência contra incêndio já serem comprovadas. No entanto, esses retardantes vêm sendo alvos de proibição ou restrição por causar problemas ambientais ou toxicidade acumulativa em organismos vivos.

As percepções sobre a problemática contaminação do meio ambiente são recentes e há incertezas quanto ao descarte ou eliminação desses aditivos no meio ambiente e conseqüentemente seus possíveis efeitos prejudiciais aos organismos vivos como a desregulação endócrina. Contudo, faz-se necessário a busca por alternativas que possam suprir a demanda, atendendo as novas legislações e minimizar os impactos ao meio ambiente.

Nanocompósito de argila é um material biodegradável e não tóxico. Sua adição aos retardantes de chamas atua formando uma barreira de carbono, diminuindo o tempo de ignição e o pico de liberação de calor. Quando este material é exposto a uma fonte de chama, permite que uma contramedida seja tomada a tempo como, por exemplo, a chegada dos bombeiros ou a utilização do extintor de incêndio.

Argilas são materiais abundantes, baratos e que fazem o papel de auxiliares do meio ambiente. A principal vantagem para a sua utilização é a abundância e o baixo custo. No Brasil, o potencial para se produzir tais materiais é enorme. No Estado da Paraíba se encontra uma das maiores jazidas de argilas do país.

Os métodos de preparação desses nanocompósitos retardantes de chamas estão amplamente difundidos na ciência e, sabe-se que as argilas proporcionam aos materiais o aperfeiçoamento das suas propriedades, como por exemplo, as propriedades mecânicas e térmicas, a resistência à oxidação, barreira de inibição de gases e uma boa biodegradabilidade.

Apesar da maioria dos estudos e resultados associados para essa função sejam relativos, a argila do tipo *Montmorillonita*, possui características úteis e significativas na formação nanocompósitos, porém, ela não é a única que pode ser utilizada, outras argilas também podem ser modificadas para obter resultados similares ou superiores, a depender de sua compatibilidade com uma matriz polimérica.

Uma possibilidade é a bentonita, de grande abundância na região Nordeste do país, a qual pode ser modificada e torna-se relevante para composição de materiais redutores de

chamas. O seu estudo poderia permitir o descobrimento de novas rotas de produção para esses materiais, além de viabilizar o desenvolvimento de materiais de alto valor agregado.

REFERÊNCIAS

ABDALLAH, M. A.-E., PAWAR, G., & HARRAD, S.- **Evaluation of in vitro vs. in vivo methods for assessment of dermal absorption of organic flame retardants: A review.** Environment International, v. 74, 2015, p.13–22.

ABICHAMA – **Associação Brasileira da Indústria dos Retardantes de Chamas**, 2021.

ABNT NBR IEC 60695 - **Ensaio de fio incandescente.** Disponível em. Acessado em 07/10/2021.

AHMED, L., ZHANG, B., HATANAKA, L. C., & MANNAN, M. S.; **Application of polymer nanocomposites in the flame retardancy study.** Journal of loss prevention in the process industries, v.55, 2018, p. 381-391.

ARAO, Y, P. M. Visakh. **Flame Retardants, Engineering Materials**, 2015, p. 21-22.

ATKINS, P. e JONES, L. – **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Editora Bookman, 5º ed. 2012.

BARBOSA, R. et al. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósito de polietileno** (Tese de doutorado). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

BATISTA, C. J. A. **Manual de prevenção e combate a incêndios.** Editora Senac São Paulo, 2019.

BOTELHO, L. L. R.; DE ALMEIDA CUNHA, C. C.; MACEDO, M. **O método da revisão integrativa nos estudos organizacionais.** Gestão e sociedade, v. 5, n. 11, 2011, p. 121-136.

BRAGA, A., BÖHM, G. M., PEREIRA, L. A. A. e SALDIVA, P. – **Poluição atmosférica e saúde humana.** Revista USP, São Paulo, n. 51, setembro/novembro, 2001, p. 58-71.

CHEN, Li; WANG, Yu-Zhong. **A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants.** Polymers for Advanced Technologies, v. 21, n. 1, 2010, p. 1-26.

CONFORTO, E. C.; AMARAL, D. C; SILVA, S. L. da. **Roteiro para revisão bibliográfica sistemática: aplicação no desenvolvimento de produtos e gerenciamento de projetos.** Trabalho apresentado, v. 8, 2011.

COSTA, A.C. ; **Explanação da atividade mineradora de bentonita no município de Cubati-PB.** Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Paraíba – IFPB, Picuí – PB, 2019.

CPNSP - MANUAL DE TREINAMENTO: **Curso básico de Segurança em Instalações e Serviços em Eletricidade – Manual de Proteção e Combate a Incêndios**. Comissão Tripartite Permanente de Negociação do Setor Elétrico no Estado de SP, 2005.

DARNERUD, Per Ola. **Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife**. Environment international, v. 29, n. 6, 2003, p. 841-853.

Departamento Nacional de Produção Mineral –DNPM: **Bentonita, 2011**. Disponível em: <https://sistemas.anm.gov.br/>. Acessado em: 22/10/2021.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos**. Química Nova, v. 27, 2004, p. 798-806.

FIGUEIRÊRO, J. M. R. et al; **Organofilização de argilas esmectíticas purificadas para uso em fluidos de perfuração e em diferentes bases orgânicas**. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013

FU, S. et al. **Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review**. Nano Materials Science, v. 1, n. 1, 2019, p. 2-30.

FUSHIMA, Y. e INAGAKI, S.; **Synthesis of na intercalated compound of Montmorilonite and 6-Polyamide**. Journal of Inclusion Phednomena v.5, 1987, p. 473-482.

GACITUA, W.; BALLERINI, A.; ZHANG, J.- **Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review**. Maderas. Ciencia y tecnología, v. 7, n. 3, 2005, p. 159-178.

GALLO, J. B.; **Uso de Hidróxido de Alumínio tratado superficialmente em fios e cabos elétricos de baixa tensão**. (Dissertação de mestrado) Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCAR, 1996.

GALLO, J. B. et al. **Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio**. Polímeros, v. 8, n. 1, p. 23-38, 1998.

GANGULY, S. et al. **Organophilic nano clay: A comprehensive review**. Transactions of the Indian Ceramic Society, v. 70, n. 4, 2011, p. 189-206.

GIRI, R.; NAYAK, L.; RAHAMAN, M.. **Flame and fire retardancy of polymer-based composites**. Materials Research Innovations, v. 25, n. 2, 2021, p. 104-132.

GOMES, A. V. S.; COSTA, N. R. V.; MOHALLEM, N. D. S.; **Os tecidos e a nanotecnologia**. Química Nova Escola, v. 38, n. 4, 2016, p. 288-96.

GONZÁLEZ, M. O. A.; TOLEDO, J. C. de. **A integração do cliente no processo de desenvolvimento de produto: revisão bibliográfica sistemática e temas para pesquisa**. Production, v. 22, 2012, p. 14-26.

GUERRA, A. M.; COELHO, J. A. e LEITÃO, R.E. – **Fenomenologia da combustão e extintores**. Escola Nacional de Bombeiros, 2º ed., v. VII , 2006.

HE, W., SONG, P., YU, B., FANG, Z., & WANG, H. **Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants**. Progress in Materials Science, v. 114, 2020, p. 100687.

HINDERSINN, R. R.; **Historical aspects of polymer fire retardance**. Washington: American Chemical Society, Fire and polymers, ed. Gordon L. N., 1990, p. 87-96.

JADHAV, S. D. **A review of non-halogenated flame retardant**. The Pharma Innovation, v. 7, n. 5, Part F, 2018, p. 380.

JLASSI, K.; KRUPA, I.; CHEHIMI, M. M. **Overview: clay preparation, properties, modification**. Clay-polymer nanocomposites, 2017, p. 1-28.

JORDAN, J. et al. **Experimental trends in polymer nanocomposites—a review**. Materials science and engineering: A, v. 393, n. 1-2, 2005, p. 1-11.

JOURNAL OVERVIEW – **Polymers Advanced Technologies**. Disponível em: wileyonlinelibrary.com/journal/pat; Acessado em 28/07/2021.

KASHIWAGI, T., SHIELDS, J. R., HARRIS Jr, R. H., & AWAD, W. H.. **Flame retardant mechanism of a polymer clay nanocomposite**, 2017.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy**. Progress in polymer science, v. 35, n. 7, 2010, p. 902-958.

KOLIC, T. M. et al. **The analysis of halogenated flame retardants by GC-HRMS in environmental samples**. Journal of chromatographic science, v. 47, n. 1, 2009, p. 83-91.

LIM, KIEN-SIN., BEE, S. T., SIN, L. T., TEE, T. T., RATNAM, C. T., HUI, D., & RAHMAT, A. R. **A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites**. Composites Part B: Engineering, v. 84, 2016, p. 155-174.

LUZ, A. B. de e OLIVEIRA, C.H. de; **Argila – Bentonita**. CETEM, Cap. 11, 2008.

MADHUMITHA, G. et al. **Recent advances in starch–clay nanocomposites**. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, v. 23, n. 4, 2018, p. 331-345.

MAI, Y. e YU, Z. **Polymer nanocomposites**. v. 17, 2006.

MANUAL DE BOMBEIROS: **Fundamentos de Combate a Incêndios**. Corpo de Bombeiros Militar do Estado de Goiás, 2016.

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.

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

MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. **Flame retardant polymer nanocomposites**. Ed. John Wiley & Sons, 2007.

NBR 12693 – **Sistemas de Proteção por Extintores de Incêndio**, 1993.

NETO, M. A. da Luz. **Condições de segurança contra incêndio**. CEP, v. 70058, 1995, p. 900.

NUNES, S. A. **Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas**. (Tese de Mestrado)Universidade federal de Santa Catarina. Florianópolis. Fevereiro, 2010

OLIVEIRA, S. V. de et al. **Nanocompósitos de polietileno/argila bentonítica com propriedades antichama**. Polímeros, v. 27,2017, p. 91-98.

PACK, S. et al. **Mode-of-action of self-extinguishing polymer blends containing organoclays**. Polymer Degradation and Stability. v.94 n.3,2009, p. 306-326.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. **Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica**. Polímeros, v. 16, n. 2, 2006, p. 136-140.

PARECER TÉCNICO nº514/2018 – IBAMA: **Manifestação técnica sobre o uso de retardantes de chamas aplicáveis no combate a incêndios florestais**. Brasília, 20/06/2018.

PESTANA, C. R. et al. **Risco ambiental da aplicação de éteres de difenilas polibromadas como retardantes de chama**. Revista Brasileira de Toxicologia, v. 21, n. 2,2008, p. 41-48.

PIERONI, Mi. C.; LEONEL, J.; FILLMANN, G.; **Retardantes de chama bromados: Uma revisão**. Química Nova, v. 40, 2017, p. 317-326.

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

RESOLUÇÃO CONTRAN nº 498 de 29 de julho de 2014 - **Determinação das características de queima de materiais para revestimentos internos dos veículos automotores**. Disponível em: resolução 498.2014 (INFRAESTRUTURA.GOV.BR). Acessado em 07/10/2021.

RODRIGUES, J.D.O., - **Polímeros retardantes de chama: uma proposta de experimento**. Universidade de Brasília: Instituto de Química, 2014.

SABA, N., JAWAID, M., PARIDAH, M. T., & Al-OTHMAN O. Y. **A review on flammability of epoxy polymer, cellulosic and non-cellulosic fiber reinforced epoxy composites**. Polymers for Advanced Technologies, v.27, n.5, 2015, p. 577–590.

SANG, B., Li, Z., Li, X., Yu, L., & Zhang, Z. **Graphene-based flame retardants: a review**. Journal of Materials Science, v. 51 n.18,2016, p. 8271–8295.

SINGLA, P. et al. **Clay modification by the use of organic cations**. Green and Sustainable Chemistry, v. 2, n. 1, p. 21-25, 2012.

SITE FLAMERETARDANTS-ONLINE. Disponível em: <https://www.flameretardants-online.com/flare-retardants/market>. Acessado em 29/09/2021.

STARK, N. M.; WHITE, R. H.; MUELLER, S. A., TIM A. **Osswald, Evaluation of various fire retardants for use in wood flour–polyethylene composites**. Polymer Degradation and Stability, v. 95, n. 9, 2010, p. 1903-1910. (ISSN 0141-3910.)

TONELLO, A. P. - **Efeito Da Adição De Retardantes De Chama Não Halogenados Nas Propriedades De Flamabilidade Do Polipropileno**, Universidade de Caxias do Sul, 2019.

UDDIN, F.- **Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 39, n. 12, 2008, p. 2804-2814.

UL – UNDERWRITES LABORATORIES.: **Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances**, 5° ed. (Outubro 96). 2017.

UL 94 - **Standard for Safety for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances**, UL 94, 6° ed, Datado de 28 /03/2013.

VAHIDI, G, BAJWA, DS, SHOJAEIARANI, J, STARK, N, DARABI, A. **Advancements in traditional and nanosized flame retardants for polymers—A review**. Journal of Applied Polym Science, v.138, n.12, 2021, p.50050.

VALAPA, R. B. L. S., PUGAZHENTHI, G., THOMAS, S., & VARGHESE, T.O. **An overview of polymer–clay nanocomposites**. Clay-Polymer Nanocomposites, 2017, p. 29-81.

VOSSSEN, C. A. **Nanocompósitos de ABS/PA e argilas organofílicas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2009.

WANG, Y., CHEN, F. B., LI, Y. C., & WU, K. C. **Melt processing of polypropylene/clay modified with maleated polypropylene compatibilizer**. Composites- Part B, Engineering, v. 35, n. 2, 2004, p. 111-124.

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

XIONG, P. Y, X., ZHU, Q., QU, G., SHI, J., LIAO, C., & JIANG, G. **A review of environmental occurrence, fate, and toxicity of novel brominated flame retardants**. Environmental science & technology, v. 53, n. 23, 2019, p. 13551-13569.

ZDIRI, K.; ELAMRI, A.; HAMDAOUI, M. **Advances in thermal and mechanical behaviors of PP/clay nanocomposites**. Polymer-plastics technology and engineering, v. 56, n. 8, 2017, p. 824-840.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai Eriberto Nascimento Costa e minha mãe Terezinha Oliveira Soares Nascimento pelo suporte financeiro, pelo incentivo e pelo amor que me permitiu persistir nos desafios que surgiram na trajetória deste curso.

Agradeço as minhas irmãs pelo companheirismo Bruna Soares Nascimento e Emily Soares Nascimento Costa.

Agradeço aos meus colegas de turma Jonaelson Amorin da Costa, Leonardo de Lima Pontes, Wallace Amorim Machado de Queiroz, Sonally de Oliveira Lima, e os demais pelos desafios que superamos, pelo companheirismo e amizade formada.

Agradeço aos meus amigos de longa data que estudaram praticamente a vida toda comigo Eduardo Carlos da Silva Filho, Gabriel Jônatas Tavares Rodrigues, Elton Jonh Miranda Araujo, pela amizade e pelo incentivo mútuo.

Agradeço aos meus amigos da Igreja Reformada do Brasil em Esperança, pelo companheirismo.

A professora Andréa Cristina Barbosa da Silva pela oportunidade no projeto de extensão, onde pude aprender e desenvolver minhas capacidades de ensinar.

Ao professor José Rodrigo de Oliveira pela oportunidade na iniciação científica, embora o andar do projeto não tenha sido como esperado, aprendi bastante e me mostrou uma nova perspectiva sobre a química de materiais.

Ao CNPQ e a CAPES pelo apoio financeiro a minha pesquisa de iniciação científica. A professora Dr. Maria da Conceição da Nobrega Machado pela oportunidade na monitoria e por desenvolver minhas habilidades na área da físico-química.

A professora Me. Tássila Pereira Neves pela orientação do meu TCC, pelo incentivo e pela dedicação em ajudar a continuar a me desenvolver como um profissional.

Agradeço aos meus avaliadores professor Me. Alisson Castro do Nascimento e professora Me. Nataline Cândido da Silva Barbosa e Me. Ronald Keverson Silva Santos por dedicarem um pouco do seu tempo a melhoria deste TCC, e pelas observações propostas.

Agradeço a professora Ângela Maria Santiago pelo apoio e por suas orientações as professoras Dr. Pablícia Oliveira Galdino e Dr. Hέλvia Walewska Casullo de Araújo por serem solícitas nos meus pedidos a coordenação do curso de Química Industrial.

Agradeço a Universidade Estadual da Paraíba – UEPB pela minha formação profissional.