UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MURILLO RICARDO LOMBARDO POLETTO

Efeito da adição de resíduo de borossilicato como aditivo retardante de chama
em compósitos de polipropileno e fibra natural

São Carlos

2019

MURILLO RICARDO LOMBARDO POLETTTO

Efeito da adição de resíduo de borossilicato como aditivo retardante de chama
em compósitos de polipropileno e fibra natural

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Associada Marcia
Cristina Branciforti

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

L675e Lombardo Poletto, Murillo Ricardo
Efeito da adição de resíduo de borossilicato
como aditivo retardante de chama em compósitos de
polipropileno e fibra natural / Murillo Ricardo
Lombardo Poletto; orientadora Marcia Cristina
Branciforti. São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e
Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização
e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. aditivo antichama. 2. flamabilidade. 3.
compósito. 4. fibra natural. 5. borossilicato. 6.
polipropileno. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **MURILLO RICARDO LOMBARDO POLETTI**.

Título da dissertação: "Efeito da adição de borossilicato como aditivo retardante de chama em compósitos de polipropileno e fibra natural"

Data da defesa: 09/10/2019

Comissão Julgadora

Resultado

Profa. Associada **Marcia Cristina Branciforti**
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **José Alexandrino de Sousa**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

aprovado

Dr. **Eduardo de Brito Perez**
(3M do Brasil)

aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

DEDICATÓRIA

*À Bella, minha noiva, por toda
compreensão e companheirismo,
aos meus pais, Guido e Lúcia, pelo
incentivo e torcida de sempre e
à Maju, minha irmã, por seu
exemplo de dedicação.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por tudo de bom que fez e faz em minha vida.

Agradeço à minha orientadora, Profa. Dra. Marcia Cristina Branciforti, por toda ajuda necessária para chegar até aqui. Por toda paciência e dedicação depositadas em mim, sabendo que não convivi o meio acadêmico no meu dia-a-dia, e mesmo assim, permitindo que este trabalho acontecesse.

À empresa 3M do Brasil, que incentiva e produz ciência, e permitiu que eu dedicasse parte de minha jornada de trabalho em meu desenvolvimento pessoal. Em especial ao Glaucio Magnusson por permitir que esta pesquisa começasse e ao Seiji Honma, amigo do trabalho e companheiro das viagens para as aulas do mestrado. Também à 3M pela doação do resíduo borossilicato.

Ao PPG-CEM e ao SMM-EESC-USP, pela infraestrutura cedida e aos técnicos de laboratório Pedro, André, Alberto e em especial ao Ricardo Gomes Pereira pelo auxílio na realização de diversos ensaios.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira e ao seu aluno, Dr. Raul Julian Tobar, por toda a ajuda relacionada à literatura do resíduo borossilicato e aos seus ensaios de caracterização.

Ao Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto e à sua aluna, doutoranda Bruna Callegari, pela aplicação do refinamento Rietveld.

Ao DEMa – UFSCar e aos professores Dr. José Alexandrino Sousa e Dra. Alessandra Lucas por disponibilizarem os equipamentos para extrusão e ao técnico Osvaldo Souza por auxiliar durante este processamento.

À Embrapa Instrumentação e ao Dr. Luiz Mattoso, por cederem o equipamento para realização da moldagem por injeção dos corpos de prova e à técnica Alice Raabe por conduzir este processamento.

À empresa Tapetes São Carlos pela doação do resíduo industrial fonte das fibras de juta usadas nesta pesquisa.

Aos alunos de IC Fernanda, Mirella e em especial ao Felipe Marega que conduziram atividades importantes e auxiliaram na realização de ensaios.

Aos colegas Lucas Staffa e Guilherme Macena pela realização das análises de MEV.

Aos amigos e mestres Marcos Nicolino e Paula Sanvezzo, que compartilharam a mesma orientação do mestrado e muito me ajudaram ao longo destes anos.

“Ouça a qualquer pessoa com uma ideia original, não importa o quão absurda possa parecer à primeira vista”.

William McKnight (1887 – 1978)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Compósitos poliméricos com fibras naturais usados em peças automotivas.....	28
Figura 2: Mesma massa para diferentes cargas minerais demonstrando a relativa baixa densidade das microesferas de vidro oca.....	30
Figura 3: Representação do processo de queima de um polímero	31
Figura 4: Consumo de aditivos antichamas por (a) países consumidores e (b) tipo no ano de 2016.	33
Figura 5: Ciclo de combustão dos polímeros	34
Figura 6: Decomposição térmica do bórax decahidratado	38
Figura 7: Número de publicações no Portal " <i>Web of Science</i> " utilizando as buscas conforme descrição da legenda. Publicações realizadas entre 1920 e 2018.	39
Figura 8: Imagem do BS como recebido.....	43
Figura 9: Esquema do processo que resulta no "resíduo de juta" JT	44
Figura 10: Fluxograma das etapas do trabalho.....	46
Figura 11: Fluxograma do processo de dissolução do BS.....	48
Figura 12: Resíduo de compósito de PP e fibra de juta (a) como recebido e (b) após processo de moagem. Escala em milímetros.	53
Figura 13: Perfil da rosca utilizada para extrusão. Barril à esquerda e matriz à direita....	53
Figura 14: Imagens dos corpos de prova obtidos após processo de injeção	54
Figura 15: Esquema da reação entre as cadeias de PVA e íons borato	55
Figura 16: Imagens dos corpos de prova obtidos após processo de recobrimento.....	56
Figura 17: Aparato utilizado para o ensaio de flamabilidade.....	57
Figura 18: Micrografias MEV (a – c) e análise de EDS para o BS.....	61
Figura 19: Espectros FTIR para o (a) BS, (b) BS-solúvel e (c) BS-insolúvel	63
Figura 20: Difratomogramas DRX para (a) BS, (b) BS-solúvel e (c) BS-insolúvel	65
Figura 21: Difrátograma DRX e refinamento de Rietveld para o BS	66
Figura 22: Difrátograma DRX e refinamento de Rietveld para o BS-solúvel	67
Figura 23: Distribuição do tamanho de partículas do BS.....	69
Figura 24: Curvas TG e DTG do BS	70
Figura 25: Curvas TG e DTG do BS-solúvel	71
Figura 26: Curva de primeiro aquecimento de DSC para o BS	72
Figura 27: Imagem de MO e exemplos das medições das fibras do JT.	73

Figura 28: Curvas TG e DTG do JT	74
Figura 29: Curva de segundo aquecimento de DSC da matriz polimérica do JT	75
Figura 30: Espectros FTIR da matriz polimérica do JT.....	76
Figura 31: Curvas TG e DTG do PP	77
Figura 32: Curva de segundo aquecimento de DSC para o PP	78
Figura 33: Taxa de queima linear dos compósitos	80
Figura 34: Comparação do tipo de gotejamento do teste de flamabilidade em diferentes tempos para diferentes composições.....	82
Figura 35: Curvas TG e DTG para os compósitos.....	83
Figura 36: Resultados de tração e alongação no escoamento	86
Figura 37: Resultados de módulo elástico das amostras.....	87
Figura 38: Resultados de tensão à tração e alongação na ruptura. No detalhe, curva de alongação à ruptura para o intervalo de 0 a 50%	88
Figura 39: Resultados de resistência à tração ao escoamento antes e após ensaio de degradação acelerada	90
Figura 40: Resultado do módulo elástico antes e após ensaio de degradação acelerada..	90
Figura 41: Resultados de alongação à ruptura antes e após ensaio de degradação acelerada	91
Figura 42: Micrografias MEV da região de fratura dos compósitos	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energias e temperaturas de alguns aditivos “antichamas verdes”	36
Tabela 2: Composição dos compósitos	56
Tabela 3: Solubilidade do BS em água	62
Tabela 4: Principais absorções observadas nos espectros na região de infravermelho do BS e seus respectivos modos vibracionais	64
Tabela 5: Composição do BS obtido no refinamento Rietveld	66
Tabela 6: Densidades para vidros de sódio-borossilicato	68
Tabela 7: Principais absorções observadas nos espectros FTIR e seus respectivos modos vibracionais.....	76
Tabela 8: Resultados do teste UL 94 Horizontal.....	79
Tabela 9: Dados de TGA para os compósitos	84
Tabela 10: Resultados dos testes de resistência à tração	85
Tabela 11: Resultados dos testes de resistência à tração após envelhecimento acelerado	89

LISTA DE SIGLAS

APP	Polifosfato de amônia
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Refletância total atenuada
BS	Resíduo de borossilicato
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
DTP	Distribuição do tamanho de partícula
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HB	Material classificado conforme UL94 horizontal
JT	Resíduo de juta
LOI	<i>Limit oxygen index</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de fluidez
MO	Microscopia óptica
NC	Material não classificado conforme UL94 horizontal
PE	Polietileno
Pinfa	<i>Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association</i>
PP	Polipropileno
PVA	Acetato de polivinila
Rwp	Índice de discrepância entre pontos reais e o valor obtido no refinamento Rietveld
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
UL	<i>Underwriters Laboratories</i>
UV	Radiação ultravioleta
UVA	Radiação ultravioleta A
WPC	<i>Wood polymer composite</i>
ZQG	Zona de queima gasosa

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔC_p	Varição de calor específico
ΔH	Varição de entalpia
$^{\circ}$	Graus
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
μm	Micrômetros
$\text{\AA}$	Ångström
cm	Centímetros
D	Diâmetro
g	Gramas
h	Horas
J	Joules
K	Graus Kelvin
kg	Quilogramas
kV	Quilovolts
L	Comprimento
mA	Miliampère
mg	Miligramas
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
MPa	Megapascal
m_{residual}	Massa residual
nm	Nanômetros
s	Segundos
$T_{10\%}$	Temperatura de perda de 10% da massa
$T_{50\%}$	Temperatura de perda de 50% da massa
T_g	Temperatura de transição vítrea
$T_{\text{máx}}$	Temperatura de máxima taxa de perda de massa
T_{onset}	Temperatura de início extrapolado
T_{pico}	Temperatura de pico
W	Watts
λ	Comprimento de onda

RESUMO

POLETTTO, M. R. L. **Efeito da adição de resíduo de borossilicato como aditivo retardante de chama em compósitos de polipropileno e fibra natural**. 99p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Produzir materiais poliméricos resistentes à propagação da chama é um desafio crescente em função de critérios mais exigentes do mercado e de normas internacionais. Compósitos plásticos com fibras naturais é uma classe promissora de materiais, mas que podem apresentar elevada flamabilidade devido à sua composição, portanto torná-la resistente à propagação de chama pode permitir o desenvolvimento de novas aplicações. Tais compósitos são, geralmente, produzidos com materiais reciclados devido ao seu menor custo. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a influência da adição de um resíduo de borossilicato (BS) como aditivo antichama em compósitos de polipropileno (PP) e fibras de naturais. Além do BS, que é um resíduo industrial, as fibras naturais são provenientes de um resíduo industrial de PP e fibras de juta (JT), enquanto o PP usado como matriz polimérica é um material reciclado pós-industrial. Tais materiais foram caracterizados para determinação de suas propriedades e composição estimada. Posteriormente, foram produzidos os compósitos através dos processos de agitação manual, extrusão em dupla rosca co-rotacional e moldagem por injeção para obtenção dos corpos de prova. Foi também feito o processo de recobrimento da parcela do BS solúvel em água sobre a superfície de corpos de prova das composições que não haviam recebido BS por incorporação no processamento. Foram realizados ensaios de flamabilidade, análise termogravimétrica (TGA), ensaio de tração e elongação em amostras novas e amostras que passaram por processo de envelhecimento acelerado e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização do BS indica que ele poderia ser usado como aditivo retardante de chama, mas os resultados de flamabilidade indicam algumas restrições sobre seu uso, limitando-se à aplicação da parte solúvel do BS (BS-solúvel) através de recobrimentos e não incorporados via processamento. Os resultados de flamabilidade para os compósitos com e sem JT são similares, sugerindo que não houve sinergia entre as fibras naturais e o proposto aditivo antichama.

Palavras-chave: aditivo antichama, flamabilidade, compósito, fibra natural, borossilicato, polipropileno.

ABSTRACT

POLETTTO, M. R. L. **Addition effect of borosilicate residue as flame retardant in polypropylene and natural fiber composites.** 99p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Produce polymeric materials resistant to flame propagation is an increasing challenge as due to more rigorous market and regulatory requirements. Plastic composites with natural fibers are a promising material class, however may face high flammability due to its composition, therefore make them fire resistant should allow the development of new applications. Usually, these composites are produced with recycled material due to its lower cost. At this context, this work evaluated the influence of adding a borosilicate residue (BS) as flame retardant in polypropylene (PP) and natural fibers composites. Besides BS, which is an industrial residue, the natural fibers come from an industrial residue of PP and jute fibers (JT), while PP used as polymer matrix is postindustrial recycled material. These materials were characterized for properties and composition definitions. After that, the composites were produced by manual mixing, corotational twin screw extruding and injection molding to obtain the test specimens. A coating process was made to add the water-soluble fraction of BS at the surface of the compositions that did not have received it through incorporation at processing. In order to characterize the composites, it was performed flammability tests, thermogravimetric analysis (TGA), tensile strength test in fresh and aged samples and morphological analysis by scanning electron microscope (SEM). The BS characterization indicates that it could be applied as a flame retardant, but the flammability test indicates some use restrictions, limiting its application to coating methods using the water-soluble fraction of BS and not through BS incorporation at processing. The flammability results for formulations with and without natural fibers are similar, suggesting that there was no synergistic effect between the natural fibers and the proposed flame retardant.

Keywords: flame retardant, flammability, composite, natural fiber, borosilicate, polypropylene.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	XIII
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE SIGLAS	XVII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIX
RESUMO	XXI
ABSTRACT	XXII
1 INTRODUÇÃO	27
1.1 Compósitos de fibras naturais	28
1.2 Resíduo de vidro borossilicato	29
1.3 Combustão de polímeros	31
1.4 Aditivos retardantes de chama	33
1.4.1 Mecanismos de atuação	34
1.4.2 Aditivos convencionais	36
1.4.3 Aditivos não convencionais	37
1.4.3.1 Aditivos à base de boro e silício	37
1.4.3.2 Recobrimentos de aditivos intumescentes e não intumescentes	39
1.4.4 Testes de flamabilidade	40
2 OBJETIVO	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 MATERIAIS	43
3.1.1 Resíduo de Borossilicato (BS)	43
3.1.2 Resíduo de juta (JT)	43
3.1.3 Polipropileno (PP)	44
3.1.4 Compatibilizante	44
3.2 MÉTODOS	45

3.3	ETAPA 1: Caracterização das matérias-primas	47
3.3.1	Caracterização do BS.....	47
3.3.1.1	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV / EDS)	47
3.3.1.2	Solubilidade em água	47
3.3.1.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	49
3.3.1.4	Difração de raios-X (DRX) e refinamento Rietveld	49
3.3.1.5	Densidade.....	49
3.3.1.6	Distribuição de tamanho de partícula (DTP)	49
3.3.1.7	Análise termogravimétrica (TGA)	50
3.3.1.8	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	50
3.3.2	Caracterização JT.....	51
3.3.2.1	Microscopia óptica (MO).....	51
3.3.2.2	Análise termogravimétrica (TGA)	51
3.3.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	51
3.3.2.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	51
3.3.3	Caracterização do PP	52
3.3.3.1	Índice de fluidez (MFI)	52
3.3.3.2	Análise termogravimétrica (TGA)	52
3.3.3.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	52
3.4	ETAPA 2: Fabricação dos compósitos.....	52
3.5	ETAPA 3: Caracterização dos compósitos	57
3.5.1	Ensaio de flamabilidade.....	57
3.5.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	58
3.5.3	Ensaio de resistência à tração	58
3.5.4	Ensaio de envelhecimento acelerado	59
3.5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1	Caracterização das matérias-primas.....	60
4.1.1	Caracterização do BS	60
4.1.1.1	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV / EDS).....	60
4.1.1.2	Solubilidade em água.....	62
4.1.1.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).62	
4.1.1.4	Difração de raios-X (DRX) com refinamento Rietveld.....	64
4.1.1.5	Densidade	68
4.1.1.6	Distribuição do tamanho de partícula (DTP).....	69
4.1.1.7	Análise termogravimétrica (TGA).....	70
4.1.1.8	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	72
4.1.2	Caracterização do JT	73
4.1.2.1	Microscopia óptica (MO)	73
4.1.2.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	74
4.1.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	75
4.1.2.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).75	
4.1.3	Caracterização do polipropileno (PP)	77
4.1.3.1	Índice de fluidez (MFI).....	77
4.1.3.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	77
4.1.3.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	77
4.2	Caracterização dos compósitos	79
4.2.1	Ensaio de flamabilidade	79
4.2.2	Análise termogravimétrica (TGA)	83
4.2.3	Ensaio de resistência à tração.....	85
4.2.4	Ensaio de resistência à tração após degradação acelerada	89
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	93

5	CONCLUSÕES.....	96
6	REFERÊNCIAS.....	98
	APÊNDICE A.....	106
	APÊNDICE B.....	108

1 INTRODUÇÃO

É crescente a preocupação por escassez de recursos naturais, principalmente aqueles relacionados à extração de petróleo, aqueles relacionados à mineração do solo e aqueles relacionados à devastação de florestas. Inúmeras pesquisas são realizadas buscando-se reduzir e reutilizar estes recursos através dos processos de reciclagem ou através do desenvolvimento de novas aplicações.

Sobre o foco desta pesquisa, destacam-se o desenvolvimento dos compósitos plásticos reforçados com fibras naturais que representam uma classe emergente de produtos que combinam bom desempenho e relativo baixo custo. Polipropileno (PP), em particular o PP reciclado, vem sendo amplamente utilizado para produção destes compósitos devido ao baixo custo, elevada resistência à água e química, boa processabilidade, além de baixa densidade (ZHANG et al., 2012). Fibras naturais em geral vêm sendo utilizadas em substituição à aplicações que demandariam o uso de madeira (REN et al., 2015).

Uma desvantagem dos compósitos termoplásticos com fibras naturais é sua elevada inflamabilidade. Como materiais orgânicos, o PP e as fibras naturais são sensíveis ao fogo. O PP pode aumentar a dissipação do fogo pois tende a gotejar sob aquecimento e as fibras, como a de juta, possui alto potencial de queima devido à sua composição. Portanto, torná-los resistentes à propagação de chama possibilitará seu uso em novas aplicações (SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2009; ZHANG et al., 2012; ARAO et al., 2014). Vários são os aditivos retardantes de chama usados para aumentar a resistência à inflamabilidade destes compósitos, entre eles, aqueles amplamente usados são trihidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), compostos fosforados, bromados e óxidos de antimônio. Em menor escala, citam-se os aditivos a base de nitrogênio, boro e silício (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014).

Os materiais desta pesquisa são oriundos de rejeitos industriais, sendo o resíduo de borossilicato proveniente do processo de fabricação de microesferas de vidro, a fibra de juta obtida de um resíduo industrial da fabricação de partes internas de peças automotivas (painel, carpetes, tampos e outros), compósito composto basicamente por PP e fibra de juta, enquanto a matriz PP possui caráter de reciclado pós-industrial.

1.1 Compósitos de fibras naturais

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras sintéticas, tais como as fibras de vidro e de carbono, são usados amplamente para aplicações de engenharia devido às suas elevadas propriedades mecânicas. Porém, devido à sua baixa reciclabilidade e degradabilidade, a substituição por fibras naturais tem sido reconhecida como uma alternativa para os reforços poliméricos. Algumas vantagens das fibras naturais sobre as sintéticas são menor custo, menor desgaste para os equipamentos de processamento (devido à sua menor abrasividade), menor densidade, biodegradabilidade e ausência de subprodutos tóxicos (ZHANG et al., 2012; KIM; DUTTA; BHATTACHARYYA, 2018). Tais compósitos têm sido usados em peças automotivas (Figura 1) e da construção civil, produtos de consumo, embalagens e até em aplicações militares (ZHANG et al., 2012).

Figura 1: Compósitos poliméricos com fibras naturais usados em peças automotivas

Fonte: Pollitt (2011)

Os compósitos de fibras naturais possuem, como componentes principais, a matriz polimérica e a fibra como agente de reforço e são também chamados de *WPCs*, do inglês *wood polymer composites*. As fibras naturais mais utilizadas em compósitos são extraídas de sementes, caules e folhas de plantas, tais como algodão, juta, coco, sisal e cânhamo. É importante destacar que, devido a degradação das fibras se iniciar por volta de 200 °C, o

processamento do compósito deve ocorrer, preferencialmente, abaixo desta temperatura. O polímero utilizado pode ser de natureza termoplástica ou termorrígida, dependendo da aplicação. Vários trabalhos relatam o uso do PP como matriz para estes compósitos e apresentam melhorias nas propriedades mecânicas e de flamabilidade (SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2009; ZHANG et al., 2012; ARAO et al., 2014; JEENCHAM; SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2014; REN et al., 2015).

Devido à baixa compatibilidade entre a fibra natural (hidrofílica, no caso da fibra de juta) e a matriz polimérica (hidrofóbica, no caso do PP) há necessidade de adição de um agente compatibilizante para garantir uma boa adesão entre as fases. Polímeros enxertados com anidrido maleico mostram-se como compatibilizantes comumente usados para o preparo de compósitos de PP e fibra natural (SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2009; MAROSI et al., 2016).

Estima-se que em 2021, as vendas globais de compósitos com fibras naturais deverão atingir US\$ 6,5 bilhões, cujo crescimento está relacionado à capacidade de atender às especificações impostas para cada aplicação, dentre elas, a resistência à flamabilidade (ZHANG et al., 2012; ELSABBAGH et al., 2018).

A fibra natural utilizada na confecção do compósito desta pesquisa é a fibra de juta. Proveniente de um resíduo industrial do processo de fabricação de componentes automotivos, a fibra será utilizada com a finalidade de proporcionar melhores propriedades mecânicas ao compósito e para verificação de possível sinergia com o aditivo antichama proposto.

1.2 Resíduo de vidro borossilicato

Os vidros, apesar de possuírem propriedades ideais para a reciclagem, são uma das classes de materiais que oferecem os maiores desafios sobre este assunto. Embora sejam capazes de serem reciclados repetidamente sem prejuízo à qualidade, grandes volumes de vidro acabam sendo enviados à aterros e lixões. A União Europeia apresenta a maior taxa mundial de reciclagem de vidro, de 73%, mas outros países possuem uma taxa muito menor. Os EUA, por exemplo, reciclam 34% enquanto Singapura, apenas 20% (HERIYANTO; PAHLEVANI; SAHAJWALLA, 2018). A taxa de reciclagem no Brasil é em torno de 47% (ABIVIDRO, 2019).

Uma grande barreira à reciclagem convencional é a necessidade de separação dentre os diferentes tipos de vidro. Alguns tipos especiais de vidro como vidro temperado, Pyrex®, borossilicato e cacos de vidro são considerados não recicláveis (GAUTAM et al., 2012 apud.

HERIYANTO; PAHLEVANI; SAHAJWALLA, 2018), justificando a necessidade de desenvolvimento de aplicações para o seu resíduo.

Os borossilicatos pertencem à família de materiais vitrocerâmicos, que foram projetados para obtenção de elevadas propriedades mecânicas e baixo coeficiente de expansão térmica se comparado aos vidros inorgânicos comuns. Além dos silicatos, fazem parte da sua composição boratos, óxidos de boro e, em menor porção os óxidos de sódio e alumínio (BANSAL; DOREMUS, 1986; SHACKELFORD, 2008). São aplicados em vidrarias para fornos por serem resistentes à choques térmicos e ataques químicos e também para a confecção de microesferas de vidro ocas, aplicação em que se busca baixa densidade (Figura 2) e elevada resistência à compressão (3M COMPANY, 2015).

Figura 2: Mesma massa para diferentes cargas minerais demonstrando a relativa baixa densidade das microesferas de vidro oca

Fonte: Adaptado de Amos (2015)

Para o processo de fabricação dos vidros são usados agentes auxiliadores de fluxo e agentes formadores de vidro, dentre eles, destaca-se o bórax anidro ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), que pode ser usado como aditivo retardante chama potencial, mas ainda pouco explorado (WILKIE; B, 2009). Juntamente com outros boratos e silicatos, o bórax pode ser encontrado em resíduos industriais do processo de fabricação de materiais vítreos.

Neste trabalho será realizada a caracterização física e química de um resíduo obtido no processo de fabricação de microesferas de vidro de borossilicato de sódio e será avaliada sua

aplicação como aditivo retardante de chama em um compósito plástico, além da influência da adição deste resíduo nas propriedades mecânicas dos compósitos.

1.3 Combustão de polímeros

Os polímeros são, em sua maioria, materiais orgânicos e geralmente inflamáveis, ou seja, podem sofrer o processo de combustão.

A combustão é uma reação química exotérmica entre uma substância, neste caso o combustível, e um gás, que, em geral, é o oxigênio tratado como comburente. Para a reação acontecer é necessário que o combustível e o comburente se unam a uma fonte de calor. A presença destes três componentes é essencial para haver a combustão e, portanto, a extinção ou eliminação de, pelo menos, um dos três componentes é necessária para interromper a propagação do incêndio (RABELLO; DE PAOLI, 2013; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014).

O processo de queima de um polímero pode ser dividido em cinco estágios, conforme Figura 3. A descrição de cada estágio será apresentada a seguir, com base nos trabalhos de Gallo e Agnelli (1998) e Rabello e De Paoli (2013).

Figura 3: Representação do processo de queima de um polímero

Fonte: Rabello e De Paoli (2013)

Aquecimento: o calor de uma fonte externa é transferido ao polímero que tem sua temperatura aumentada. Para termoplásticos, tem-se início o amolecimento e o aumento de fluidez;

Decomposição por pirólise: com o aumento da temperatura, o polímero pode atingir seu *ponto de fulgor* e tem início a sua decomposição térmica, com a liberação de substâncias de

baixa massa molar e radicais livres, como gases combustíveis (como hidrocarbonetos e hidrogênio) e gases não combustíveis (como vapor d'água e dióxido de carbono);

Ignição: o material produto da pirólise se difunde a partir da superfície e encontra-se com o oxigênio, que se difunde em sentido contrário, em uma região conhecida como *zona de queima gasosa (ZQG)*. Com o aumento da concentração de gases combustíveis na zona de queima gasosa, pode ocorrer a ignição e a chama se propaga pelo material. A temperatura na qual a ignição acontece é conhecida como *ponto de ignição*;

Combustão e propagação: o calor oriundo da reação exotérmica de combustão é responsável pelo processo de retroalimentação térmica, ou seja, por sustentar os processos de pirólise e ignição. Enquanto houver material proveniente da decomposição térmica e suprimento de oxigênio, a queima se manterá. A propagação é interrompida se a decomposição do polímero exigir mais calor do que é suprido pela chama ou se a superfície do material for isolada por resíduos não inflamáveis;

Extinção: com o alastramento do fogo, a disponibilidade de material combustível e/ou oxigênio é reduzida gradativamente até o ponto em que o calor gerado não seja suficiente para manter a temperatura elevada, levando à extinção da chama. Portanto, para a extinção ocorrer, um dos três componentes essenciais da combustão deve ser extinto: esgotamento do combustível (ou material polimérico), do comburente (ou oxigênio) e/ou da fonte de calor (redução da temperatura).

A presença das fibras naturais pode atuar de duas maneiras opostas nos compósitos plásticos. A presença da celulose aumenta a flamabilidade do compósito, pois produz materiais voláteis, usados como combustível no processo de *combustão e propagação*. Já os anéis aromáticos presentes na lignina dificultam a oxidação da fibra, produzindo menos materiais voláteis e antecipando o processo de *extinção*. Em resumo, ao usar uma fibra com maior teor celulósico, estará se beneficiando a flamabilidade, enquanto selecionar uma fibra com maior teor de lignina, tenderá a promover maior formação de material isolante carbonizado (ELSABBAGH et al., 2018).

A necessidade de se conhecer os estágios de queima do material polimérico e como seus aditivos podem influenciar em sua flamabilidade é fundamental para correlacionar com os mecanismos de atuação dos aditivos antichama.

1.4 Aditivos retardantes de chama

Os materiais poliméricos estão presentes em muitas aplicações modernas, tais como em eletrodomésticos, móveis, objetos, automóveis, aeronaves e outras inúmeras aplicações. Porém, devido à sua capacidade de propagar chama, para muitas dessas aplicações há a necessidade de uso de uma classe de aditivos protetores denominados antichamas (ou retardantes de chamas).

Os aditivos devem ser escolhidos em função da composição e da aplicação do material. Por exemplo, para construção civil o aditivo antichama deve promover uma menor geração de calor e de fumaça, de forma a possibilitar um maior tempo de escape em um ambiente de incêndio (RABELLO; DE PAOLI, 2013). Um estudo conduzido pela *Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association* - Pinfa (2017) indica que o tempo disponível para evacuação em caso de incêndio pode ser triplicado com o uso de retardantes de chama em móveis e eletroeletrônicos.

O mercado de aditivos antichama deve crescer em torno de 3% anualmente até 2021. Os maiores consumidores mundiais são China, Europa Ocidental e América do Norte (Figura 4a). O Brasil integra a faixa relativa à América Central e Sul, que representa pouco mais de 2% do consumo mundial. A Europa consome 465 mil toneladas anualmente, sendo apenas 3%, ou 14 ton, de aditivos a base de boro (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014). Dentre os tipos mais usados mundialmente estão o trihidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), compostos fosforados, bromados e óxidos de antimônio (IHS MARKIT, 2017), como pode ser visto na Figura 4b.

Figura 4: Consumo de aditivos antichamas por (a) países consumidores e (b) tipo no ano de 2016.

Fonte: IHS MARKIT (2017)

Os antichamas são, normalmente, classificados em duas grandes categorias. Uma é a de materiais halogenados e a outra é de materiais não-halogenados. Os não-halogenados são ainda divididos em subcategorias, sendo os principais citados na literatura os aditivos a base de fósforo, nitrogênio, sistemas intumescentes, aditivos minerais (hidróxidos metálicos e compostos de boro), a base de silício e nanopartículas (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014). Este trabalho apresentará nas próximas sessões uma divisão entre aditivos convencionais e não convencionais, feita com base nas informações de consumo (Figura 4b).

1.4.1 Mecanismos de atuação

Cada aditivo antichama tende a atuar em um ou vários estágios do processo de combustão do polímero (Figura 5), de modo a provocar a instabilidade no chamado triângulo de fogo, que consiste na coexistência de combustível, calor e oxigênio para manutenção da chama (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014).

Figura 5: Ciclo de combustão dos polímeros

Fonte: Adaptado de Kiliaris (2014)

Os mecanismos de atuação física para quebra do processo de combustão são:

- Interferência química com o mecanismo de propagação da chama;
- Produção de grande volume de gases incombustíveis que reduzem o suprimento de oxigênio na superfície do polímero em queima, levando ao apagamento da chama;

- c) Reação endotérmica, absorvendo o calor gerado na reação e reduzindo a temperatura do substrato abaixo da temperatura necessária para manter a combustão;
- d) Formação de um revestimento impermeável ao fogo, que reduz a transferência de calor ao polímero, dificulta a difusão do oxigênio à área de decomposição e impede o escape de gases inflamáveis gerados na decomposição do polímero;

Já os mecanismos de atuação química são:

- a) Inibição das reações de oxidação, que ocorrem na fase gasosa, através do aprisionamento dos radicais livres, em especial $H\bullet$ e $OH\bullet$, liberados como consequência da degradação do polímero. Os radicais hidrogênio são responsáveis pela reação que propaga combustível ($H\bullet + O_2 \rightarrow OH\bullet + O\bullet$), enquanto os radicais hidroxila atuam na reação altamente exotérmica ($OH\bullet + CO \rightarrow H\bullet + CO_2$) da decomposição do polímero, que providencia grande parte da energia necessária para manter a chama. Estes radicais extremamente reativos reagem com radicais específicos liberados pelos aditivos retardantes de chama e formam moléculas menos reativas e até mesmo inertes;
- b) Formação de camada carbonizada (ou vitrificada) na superfície do polímero, do inglês *char*, promovendo reação de baixa energia no estado sólido, que levam à carbonização do polímero. Estas camadas atuam como uma barreira isolante física entre as fases sólida e gasosa;
- c) Aceleração da degradação do polímero, causando elevado gotejamento e, portanto, retirando material combustível da fonte de chama.

De forma geral, os mecanismos mencionados não atuam de forma isolada, mas combinados. A forma de atuação é um complexo processo de estágios individuais, em que um é dominante (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014).

A combinação de retardantes de chama que atuam em diferentes mecanismos pode produzir efeitos complementares chamados de efeitos sinérgicos. Determinado aditivo pode ter pouco ou nenhum efeito se aplicado isoladamente, porém, em presença de uma pequena quantidade de outro aditivo, pode apresentar resultados satisfatórios. Um exemplo é o trióxido de antimônio em compostos halogenados (GALLO; AGNELLI, 1998).

Assim, faz-se necessário entender os possíveis mecanismos de atuação dos aditivos antichama para a correta avaliação de aplicabilidade de um novo material, como é proposto nesta pesquisa.

1.4.2 Aditivos convencionais

Os retardantes de chama comerciais para polímeros são normalmente fabricados com compostos halogenados, tais como os materiais bromados e clorados. Seus mecanismos de atuação sobre os gases gerados na combustão (e não sobre a estrutura do polímero) permitem com que sejam amplamente aplicados. Outra vantagem é que estes são eficientes em baixas concentrações, pouco afetando as propriedades mecânicas do polímero. Trióxido de antimônio é amplamente usado juntamente com materiais halogenados, sendo observado efeito sinérgico entre eles.

Porém, tais componentes possuem uma combustão ineficiente, aumentando a concentração de fumaça e de monóxido de carbono e provocando, assim, efeitos corrosivos nos equipamentos. Além disso, os compostos bromados são tóxicos e bioacumuladores e seus usos têm sido restritos por normas internacionais, tal como a normativa *Restriction of Hazardous Substances* - RoHS da União Europeia, portanto, tendem a ser substituídos por outros materiais não halogenados (RABELLO; DE PAOLI, 2013; REN et al., 2015).

Antichamas não halogenados são também chamados de “antichamas verdes” por serem, geralmente, atóxicos. Aqueles utilizados com frequência são as aluminas trihidratadas (ATH), hidróxidos de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e compostos fosforados, tal como o polifosfato de amônia (APP). Informações sobre as energias e temperaturas envolvidas na aplicação de alguns destes aditivos estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1: Energias e temperaturas de alguns aditivos “antichamas verdes”

Aditivo antichama		Mecanismo de atuação dominante	Energia absorvida pelo principal mecanismo de atuação (J.g^{-1})	Temperatura inicial de decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Fonte
Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Decomposição endotérmica	1.450	340	(WALTER; WAJER; MARIETTA, 1998)
Hidróxido de alumínio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Decomposição endotérmica	1.300	180	(WALTER; WAJER; MARIETTA, 1998)
Oxihidróxido de alumínio	$\text{AlO}(\text{OH})$	Decomposição endotérmica	560	340	(ROTHON; HORNSBY, 2014)
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Decomposição endotérmica	1.150	440	(ROTHON; HORNSBY, 2014)
APP	$[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n(\text{OH})_2$	Formação de barreira física	-	190	(ROTHON; HORNSBY, 2014)
Borato de zinco	$2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3,5\text{H}_2\text{O}$	Decomposição endotérmica	500	170	(KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014)

1.4.3 Aditivos não convencionais

Outros materiais como nitrogênio, silício e boro são aplicados como antichamas atóxicos mas em menor escala comercial e há relativamente poucas pesquisas sobre eles (KIM; PAL, 2011).

Resultados satisfatórios de flamabilidade foram obtidos ao confeccionar um compósito de PP e fibras de madeiras e utilizar APP e sílica como aditivo antichama (ZHANG et al., 2012). A sílica apresentou efeitos sinérgicos ao ser usada com o APP. Aditivos antichama com borato de zinco, hidróxido de magnésio e APP para aplicação em compósitos de PP e fibras de sisal também apresentaram bons resultados de flamabilidade (SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2009; JEENCHAM; SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2014).

Considerando que um aditivo antichama pode ser definido como qualquer composto ou mistura de compostos que torna os polímeros menos propensos à pegar fogo ou, uma vez em condições de início de incêndio, menos propensos à queimar efetivamente, cargas minerais, por definição, podem ser considerados aditivos antichama, pelo menos por reduzir a taxa de liberação de calor, do inglês *heat release rate* (*HRR*). Apesar disso, devido aos requisitos cada vez mais exigentes para uso comercial (efetividade do aditivo, boa processabilidade, influência nas demais propriedades do polímero, etc.), poucas cargas têm atingido aos requisitos do mercado. Dentre os minerais mais utilizados como retardantes de chama destacam-se os boratos e carbonatos (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014).

1.4.3.1 Aditivos à base de boro e silício

Os compostos à base de boro são geralmente utilizados com outros retardantes de chama para atuação como efeito sinérgico. Os boratos, como o bórax, podem atuar como aditivo retardante de chama, supressor de fumaça, supressor de gotejamento e agente anticraquelamento em matrizes halogenadas ou não-halogenadas. O mecanismo de atuação antichama dos boratos está relacionado predominantemente à promoção e formação de material carbonizado na superfície, inibindo a difusão do material combustível à zona de queima gasosa. Os boratos hidratados também possuem efeito antichama ao liberar água durante a sua degradação térmica, reduzindo a temperatura da zona de queima (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014; SHEN, 2014), conforme indica esquema da Figura 6.

Figura 6: Decomposição térmica do bórax decahidratado

Fonte: Adaptado de Wacławska (1995a)

Há ainda alguns exemplos, tais como os boratos de zinco, que possuem degradações altamente endotérmicas, nas quais consomem grande parte da energia disponível na região de queima, resfriando o substrato a temperaturas abaixo da temperatura de pirólise através da liberação de água e formação de ácido bórico e óxido de boro (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014).

Dentre as principais aplicações, citam-se os ácidos bóricos e boratos de sódio (bórax) para retardância de chama em aplicações com celulose e outras fibras naturais por serem solúveis em solventes usados nos processos de fabricação (GALLO; AGNELLI, 1998; RABELLO; DE PAOLI, 2013; CHOUDHURY, 2017). Tanto o bórax, quanto o ácido bórico podem ser aplicados como antichamas para um compósito de PE e fibras de madeira, com melhores propriedades sendo atribuídas aos compósitos com bórax (DONMEZ CAVDAR; MENGELOLLU; KARAKUS, 2015). Outros compostos como boratos de zinco, fosfatos de boro, borosiloxano, amônio-pentaborato e borato de melamina estão se tornando promissores para retardância de chama em plásticos e borrachas. Foi concluído, também, que o aumento na concentração de boro reduz a taxa de liberação de calor dos polímeros devido à formação de uma película vítrea intumescente que reduz a transferência de calor para as camadas internas da matriz polimérica (SHEN, 2014).

Dentre os retardantes de chama à base de silício, são citados os silicatos, organosilanos e silsesquioxinos. Sua utilização é pequena se comparado com outros aditivos, mas tem sido alvo de muitos estudos como uma alternativa aos aditivos tradicionais por apresentarem menor impacto ao meio ambiente (HU; YU; SONG, 2017; QIU et al., 2018). Assim como os aditivos

à base de boro, o seu mecanismo de atuação antichama está relacionado à formação de uma barreira física sobre a matriz polimérica após a sua degradação térmica.

As publicações relacionadas à compostos de boro e silício como aditivos antichama são relativamente recentes e em menor número se comparado com as publicações relacionadas à aditivos antichama em geral, conforme observa-se na Figura 7. Esta é uma grande motivação deste trabalho, que busca verificar a aplicabilidade de um resíduo industrial de borossilicato como aditivo antichama em um compósito de PP e fibra natural.

Figura 7: Número de publicações no Portal "Web of Science" utilizando as buscas conforme descrição da legenda. Publicações realizadas entre 1920 e 2018.

Fonte: Web of Science

1.4.3.2 Recobrimentos de aditivos intumescentes e não intumescentes

Os aditivos antichamas para recobrimento são classificados entre intumescentes ou não intumescentes baseados em seu mecanismo de atuação. O termo intumescente é derivado do latim "tumere" que significa inchar e, atualmente, é usado para descrever essa classe de

materiais que se incham e se expandem quando exposto à calor e a partir de determinada temperatura.

Geralmente, aditivos não intumescentes consistem em partículas inorgânicas e seu mecanismo de atuação principal é a formação de uma barreira cerâmica (efeito de blindagem térmica) durante a pirólise do polímero, podendo reduzir efetivamente a transferência de calor, oxigênio e produtos voláteis das camadas inferiores do polímero à zona de queima gasosa.

Aditivos intumescentes (IFRs) consistem em um material que seja capaz de fornecer ácido, carbono e gás. Quando submetidos à calor, o ácido promove a degradação da fonte de carbono para formar uma camada de isolamento térmico na superfície do polímero, protegendo, assim, as camadas inferiores do polímero. Ao mesmo tempo, a fonte de gás se degrada produzindo gases inertes que promovem a formação de uma camada esponjosa e carbonizada (*char*), resultando em melhoria na retardância de chama (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014; HU; YU; SONG, 2017; QIU et al., 2018).

Ren et al. (2015) estudaram a influência da adição de IFR compostos de boratos de zinco, montmorilonita, dióxido de manganês e dióxido de estanho na flamabilidade e propriedades mecânicas de compósitos de PP reciclado e fibras de madeira recicladas. Algumas composições atingiram classificação V0, maior grau de proteção de flamabilidade, conforme Norma UL 94.

A revisão feita por Qiu et al. (2018) mostra que os estudos mais recentes sugerem que o recobrimento do polímero com várias camadas de aditivo antichama se mostram como uma promissora alternativa aos aditivos convencionais.

Alguns trabalhos sobre antichamas à base de silício estão relacionados ao cobrimento de soluções de silício sobre o produto acabado. Desta forma, não há adição do retardante durante o processamento dos materiais, o que pode ser desejável em muitas aplicações para evitar a perda de propriedades mecânicas (FANGLONG et al., 2016; QIU et al., 2018). O uso de borossilicato é relatado na preparação de uma tinta com propriedades antichama aplicada em cascos de navio (HU; YU; SONG, 2017).

Após revisão da literatura, entende-se que o método de recobrimento poderia ser utilizado para avaliação da capacidade de retardância de chama do resíduo de borossilicato que faz parte do escopo desta pesquisa, além do método tradicional de incorporação via processamento.

1.4.4 Testes de flamabilidade

O desempenho sob fogo dos polímeros é principalmente avaliado através da capacidade de ignição, espalhamento de chama e liberação de calor. Os testes mais usados para determinação

das principais propriedades de flamabilidade são de queima vertical conforme Norma UL 94, determinação do índice limite de oxigênio, *LOI*, do inglês *limit oxygen index*, e calorimetria do cone (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014).

A Norma UL 94 apresenta ensaios de queima para diferentes classificações de flamabilidade. O ensaio de queima vertical é um dos mais rigorosos e classifica os materiais analisados de V-0, sendo o critério mais rigoroso, à V-2, que é a classificação mais branda e permite maior tempo de queima até extinção da chama. Quando não se obtém classificação neste ensaio, uma alternativa é avaliar o material conforme o teste de queima horizontal. O requisito para classificação neste ensaio é que o corpo de prova apresente taxa de queima menor que $40 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ou tenha a chama extinta antes de atingir uma marcação de 100 mm no corpo de prova. Os materiais que atendem aos requisitos deste teste recebem a classificação HB. Aqueles que não são classificados recebem a designação NC (UNDERWRITERS LABORATORIES, 2017).

O LOI determina o mínimo de oxigênio necessário na atmosfera para que o material entre em combustão. O ensaio inicia-se em uma atmosfera inerte de nitrogênio. A concentração de oxigênio é aumentada até que seja observada a combustão no polímero. O teor de oxigênio no qual o polímero iniciou combustão é registrado. Para aplicação como antichama, deseja-se que o LOI do material analisado seja maior que 25%, ou seja, acima da concentração média de oxigênio presente em atmosfera aberta (ASTM, 2010).

A calorimetria do cone é usada para determinação da taxa de liberação de calor (HRR) dos materiais. Este teste é regido pela Norma ASTM E1364 e exige um aparato relativamente complexo (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014).

Um teste térmico amplamente usado para auxiliar na caracterização das propriedades de flamabilidade é a análise termogravimétrica (TGA). Seu uso está relacionado à avaliação da estabilidade térmica do material, determinação das temperaturas de perda de massa, determinação das temperaturas de máxima perda de massa e massa final do material. Várias são as pesquisas que usam esta técnica para comparação dos resultados obtidos (ZHANG et al., 2012; ARAO et al., 2014; JEENCHAM; SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2014; DONMEZ CAVDAR; MENGELOLLU; KARAKUS, 2015; MAROSI et al., 2016; GENG; LIU, 2017; JIANG et al., 2019).

2 OBJETIVO

O objetivo deste projeto de pesquisa foi avaliar a influência da adição de um resíduo de borossilicato em um compósito de PP e fibra de juta quanto às propriedades de flamabilidade e propriedades mecânicas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Resíduo de Borossilicato (BS)

O composto à base de borossilicato (BS) é um resíduo industrial do processo de fabricação de microesferas de vidro oca, de nome comercial 3M™ Glass Bubbles, e de descrição comercial vidro de borossilicato de cálcio e sódio, foi doado pela empresa 3M do Brasil. O BS foi recebido em formato de pó na cor branca, conforme Figura 8.

Figura 8: Imagem do BS como recebido

Fonte: Próprio Autor

3.1.2 Resíduo de juta (JT)

O material chamado de “resíduo de juta”, JT, é um resíduo industrial do processo de fabricação de componentes automotivos doado pela empresa Tapetes São Carlos. Segundo relatado pela empresa, trata-se de um compósito fabricado pelo processo de termo prensagem formado, basicamente, de fibras de juta contra uma matriz de polipropileno. A Figura 9 apresenta um esquema do processo que resulta no resíduo industrial utilizado nesse trabalho.

Figura 9: Esquema do processo que resulta no "resíduo de juta" JT

Fonte: Próprio Autor

3.1.3 Polipropileno (PP)

O material usado como matriz polimérica do compósito foi adquirido da empresa Polikem como polipropileno (PP) reciclado pós-industrial. Não foi disponibilizado seu boletim técnico.

A escolha do PP como matriz do compósito se deve ao fato de ser um polímero amplamente utilizado para as aplicações pretendidas.

3.1.4 Compatibilizante

Para garantir adesão entre a fase contínua e as fases dispersas do material compósito foi utilizado o compatibilizante Fusabond M603, um copolímero de etileno aleatório incorporado à monômeros equivalentes ao anidrido maleico. A concentração do anidrido maleico não é disponibilizada pelo fabricante. Este compatibilizante é fabricado pela empresa Dupont e é recomendado para compósitos de PE ou de PP com fibras naturais nas concentrações entre 0,5 e 2,0 % massa (DUPONT COMPANY, 2012). Além disso, este compatibilizante apresentou resultados satisfatórios em outro trabalho deste Grupo de Pesquisa, também em compósitos de PP e fibras naturais (NAKANDAKARI, 2017).

3.2 MÉTODOS

Este trabalho foi realizado em três etapas consecutivas, conforme ilustra o fluxograma da Figura 10. As etapas consistem em:

- ETAPA 1: Caracterização das matérias-primas;
- ETAPA 2: Fabricação dos compósitos;
- ETAPA 3: Caracterização dos compósitos.

Figura 10: Fluxograma das etapas do trabalho

3.3 ETAPA 1: Caracterização das matérias-primas

O presente trabalho utiliza resíduos industriais, e em se tratando de resíduos, faz-se necessária sua completa caracterização de forma a auxiliar na definição dos parâmetros para processamento e aplicações a serem avaliadas. As técnicas escolhidas estão listadas no fluxograma da Figura 10 e serão descritas nos tópicos a seguir.

3.3.1 Caracterização do BS

3.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV / EDS)

Foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinação da morfologia do BS. As observações foram realizadas em um equipamento *Inspect™ F50*, marca FEI. Foram coletadas imagens com detector de elétrons secundários (*secondary electron – SE*) a um potencial de aceleração de 10 kV. Para o preparo da amostra, uma fita adesiva de carbono foi aplicada em um *stub* e com auxílio de um pincel e a amostra foi fixada sobre a fita. Por não ser condutora, a amostra foi recoberta com uma fina camada de platina para possibilitar a condução dos elétrons e obter melhor contraste nas imagens. Para o recobrimento foi usado o equipamento *Scancoat Six Sputter Coat®*.

Foi utilizada a sonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplada ao equipamento de MEV para determinação da composição química nas microrregiões analisadas do BS. O equipamento utilizado foi o *Octane Elect EDS System* e o software utilizado foi o *TEAM™ EDS Analysis System*, ambos da marca *EDAX*.

3.3.1.2 Solubilidade em água

Foi realizada a solubilidade do BS em água de forma a quantificar e qualificar as parcelas solúveis e insolúveis deste material, as quais foram analisadas pela técnica de difração de raios-x (DRX).

O procedimento adotado está descrito na Figura 11.

Figura 11: Fluxograma do processo de dissolução do BS

O BS utilizado para esta análise foi mantido em temperatura ambiente. A água foi adicionada na temperatura de 25 °C.

Para cálculo das parcelas solúvel (% BS-solúvel) e insolúvel (% BS-insolúvel) do BS, foram seguidas as Equações 01 e 02, respectivamente, seguindo as pesagens conforme destacado no fluxograma da Figura 11.

$$\% BS \text{ solúvel} = \frac{B}{A} \times 100 \quad (01)$$

$$\% BS \text{ insolúvel} = \frac{C}{A} \times 100 \quad (02)$$

Sendo:

A = massa total da amostra seca, chamada BS

B = massa da parcela solúvel, chamada BS-solúvel

C = massa da parcela insolúvel, chamada BS-insolúvel

3.3.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com objetivo de comparação das frequências vibracionais observadas com as frequências de grupos funcionais característicos, auxiliando na caracterização da composição química do material.

A FTIR foi realizada no equipamento *Spectrum 100 FT-IR*, com o acessório de refletância total atenuada (ATR) modelo *UATR*, software *Spectrum*, todos da marca *PelkinElmer*. Foram realizadas 16 varreduras na faixa espectral de 550 a 4000 cm^{-1} e resolução de $\pm 4\text{cm}^{-1}$.

3.3.1.4 Difração de raios-X (DRX) e refinamento Rietveld

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi aplicada buscando estimar a composição da parcela cristalina do BS. Foi utilizado o equipamento *Rigaku Rotaflex*, modelo *Ultima IV*. Os parâmetros utilizados na técnica foram: varredura normal de 2 theta de 10° a 80°, passo de 0,0200°. s^{-1} , tempo de 2 °. min^{-1} , operando a 40 kV e 40 mA, ânodo com radiação de $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda de 1,54184 Å.

Os difratogramas obtidos foram analisados seguindo metodologia Rietveld com o software *MAUD (Materials Analysis Using Diffraction)* e a calibração foi realizada com um padrão de Si. Apesar de a varredura ter sido realizada de 10° a 80°, o refinamento foi realizado no intervalo entre 10° e 55°. Acima deste trecho, a presença de picos é pequena e de baixa intensidade, podendo ser confundido com ruído de *background*. As análises foram realizadas em uma amostra de BS e em uma amostra de BS-solúvel.

3.3.1.5 Densidade

A densidade do BS foi determinada em um picnômetro *Ultrapyc 1200e* da marca *Quantachrome Instruments*, utilizando gás hélio para realização do ensaio. A densidade média foi determinada pela medição em triplicata de 3 amostras.

3.3.1.6 Distribuição de tamanho de partícula (DTP)

O tamanho de partícula do BS foi medido por meio da técnica de difração à laser utilizando o instrumento *Analysette 22 NanoTec* da marca *Fritsch*. As partículas foram dispersas em uma

solução contendo água e poliacrilato de amônia. Foram utilizados lasers nas regiões do verde ($\lambda = 532$ nm, 7 mW) e infravermelho ($\lambda = 850$ nm, 15 mW) para a medição do tamanho das partículas.

3.3.1.7 Análise termogravimétrica (TGA)

Para determinação da estabilidade térmica relativa, para referência na determinação da composição química e das temperaturas de perda de massa, foi realizada análise termogravimétrica dinâmica no BS.

Uma amostra com massa aproximada de 10 mg foi depositada em porta amostra de platina. O instrumento utilizado foi o *Pyris 1 TGA*, marca *PerkinElmer*. O ensaio foi realizado com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de $20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ e na faixa de temperatura entre 25 a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. O software para análise dos dados foi o *Pyris* do mesmo fabricante.

3.3.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Com o objetivo de determinar as energias envolvidas nos eventos térmicos do BS, foi realizada análise de DSC. Foi utilizado o equipamento *DSC 404 F1 Pegasus* da marca *Netzsch*. Usou-se ar sintético para purga do equipamento com vazão de $20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Amostra com massa aproximada de 15 mg foi depositada em cadinho de platina. O ensaio foi realizado sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de $20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ e de acordo com a seguinte rampa de aquecimento:

- Aquecimento de 25 a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$;
- Isoterma em $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 min;
- Aquecimento de 40 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

3.3.2 Caracterização JT

3.3.2.1 Microscopia óptica (MO)

Foi utilizada técnica de microscopia óptica para determinação do comprimento e diâmetro das fibras de juta após processo de moagem. Foram utilizados os instrumentos *AxioScope.A1* e *AxioCamICc 5*, e o software *AxioVs40x64 V 4.9.1.0*, todos da marca *Zeiss*, para obtenção das micrografias e análise das dimensões das fibras. O resultado é a média aritmética e o desvio padrão da medição do comprimento e diâmetro de 90 fibras.

3.3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise foi realizada conforme **item 3.3.1.7**, com exceção da faixa de temperatura que foi entre 50 e 650 °C.

3.3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada no equipamento *PerkinElmer* modelo DSC 8000. Amostra com cerca de 10mg foi adicionada no porta amostra de alumínio e a medida foi realizada em atmosfera inerte de gás nitrogênio com vazão de 20 ml/min e seguiu os ciclos a seguir:

- Aquecimento de 25 a 280 °C com taxa de 10 °C.min⁻¹;
- Isoterma em 280 °C por 1 min;
- Resfriamento de 280 a 25 °C com taxa de 10 °C.min⁻¹;
- Isoterma em 25 °C por 1 min;
- Aquecimento de 25 a 280 °C com taxa de 10 °C.min⁻¹.

A análise buscou identificar a composição da matriz polimérica do JT.

3.3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise foi realizada conforme **item 3.3.1.3**, com o objetivo de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nas técnicas de TGA e DSC do mesmo material.

3.3.3 Caracterização do PP

3.3.3.1 Índice de fluidez (MFI)

Para auxiliar na definição dos parâmetros de processamento, foi determinado o índice de fluidez (MFI) do PP, seguindo norma ASTM D1238-10. O equipamento utilizado foi o *MI-2*, marca *Göttfert*. O ensaio foi realizado com massa de 2,16 kg, temperatura de 230 °C e tempo de corte de 15 s. O resultado obtido é a média aritmética e o desvio padrão de três medições.

3.3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise foi realizada como descrito no **item 3.3.1.7**, com exceção da faixa de temperatura utilizada que foi entre 50 e 650 °C.

3.3.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise foi realizada como descrito no **item 3.3.2.3**.

3.4 ETAPA 2: Fabricação dos compósitos

Inicialmente, o JT, composto basicamente por PP e fibra de juta e recebido no formato de placas (Figura 12a), foi moído para permitir o seu reprocessamento, como mostra a Figura 12b. O equipamento utilizado foi um moinho de facas modelo N 150 da marca RONE.

Figura 12: Resíduo de compósito de PP e fibra de juta (a) como recebido e (b) após processo de moagem. Escala em milímetros.

Fonte: Próprio autor

Previamente ao processamento, os materiais foram secos a 100 °C por 24 h. Posteriormente, foram pesados e misturados por processo de agitação manual. O resíduo de borossilicato (BS) foi adicionado em concentrações entre 0 e 20% em massa do compósito final. O resíduo de juta foi adicionado em metade das composições com concentração final de 30% em massa. Para boa adesão entre as fases dispersas e a matriz foram adicionados 2% em massa de compatibilizante nas composições, conforme sugestão do fabricante.

As misturas foram processadas em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional modelo *MT19TC* da marca *B&P Process Equipament and Systems*. Foi utilizada a rosca de diâmetro (D) de 19 mm e razão comprimento (L) diâmetro (D), $L/D = 25$ com velocidade de rotação de 120 rpm e com perfil de temperatura de 165 ± 10 °C / 170 ± 10 °C / 175 ± 10 °C / 175 ± 10 °C / 180 ± 10 °C do barril de alimentação até a matriz. A vazão do material ficou entre 1,8 e 2,2 kg.h⁻¹. O perfil da rosca utilizado é mostrado na Figura 13.

Figura 13: Perfil da rosca utilizada para extrusão. Barril à esquerda e matriz à direita.

Fonte: Próprio autor

Os elementos de mistura utilizados para o processamento estão listados a seguir, na sequência como foram montados do barril à matriz:

- 6 blocos de condução de 28,5 mm;
- 4 blocos de malaxagem à 30°;
- 2 blocos de malaxagem à 60°;
- 12 blocos de malaxagem à 90°;
- 4 blocos de condução de 19 mm;
- 8 blocos de malaxagem à 60°;
- 4 blocos de condução de 28,5 mm;
- 1 bloco de condução de 28,5 mm de passo reduzido.

Posteriormente, os corpos de prova foram moldados por injeção em um equipamento *Arburg*, modelo *Allrounder 270 400-100*. O perfil de temperaturas utilizado foi de $180 \pm 5^\circ\text{C}$ / $185 \pm 5^\circ\text{C}$ / $190 \pm 5^\circ\text{C}$ / $190 \pm 5^\circ\text{C}$ / $200 \pm 5^\circ\text{C}$ do barril de alimentação à matriz. A temperatura do molde foi de $40 \pm 10^\circ\text{C}$. Pressão de recalque foi de 1.000 bar. A vazão foi entre 50 – 70 $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. A geometria dos corpos de prova obtidos seguem padrão Tipo 1 indicado na Norma ASTM D638-14. Foram preparados os compósitos das composições 0BS, 2BS, 5BS, 10BS, 20BS, 0BS-JT, 2BS-JT, 5BS-JT 10BS-JT e 20BS-JT (Figura 14), conforme Tabela 2.

Figura 14: Imagens dos corpos de prova obtidos após processo de injeção

Fonte: Próprio autor.

Foram utilizados corpos de prova das composições OBS e OBS-JT (composições sem adição do resíduo borossilicato) para o processo de recobrimento. Utilizou-se o BS-solúvel produzido conforme **item 3.3.1.2** e acetato de polivinila (PVA) para este processo. Os grupos hidroxila ($\text{OH}\cdot$) presentes na cadeia do PVA reagem com os íons de borato ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) presentes no bórax (principal componente do BS-solúvel) quando em estado aquoso, formando uma cadeia reticulada, conforme Figura 15.

Figura 15: Esquema da reação entre as cadeias de PVA e íons borato

Fonte: Adaptado de Pezron et al., (1988 e 1989)

Estas ligações cruzadas foram responsáveis por garantir a formação de um filme fino que se aderiu sobre a superfície dos corpos de prova. Não houve a necessidade de preparação prévia dos corpos de prova para receber o recobrimento. O procedimento utilizado para o recobrimento foi:

1. Imersão dos corpos de prova em PVA por 5 min;
2. Retirada dos corpos de prova da imersão e repouso em recipiente para eliminação do excesso de cola;
3. Polvilhamento do BS-solúvel sobre as superfícies dos corpos de prova;
4. Secagem por 48 h em temperatura ambiente;

Através desse procedimento, foram obtidas as composições OBS-RC e OBS-JT-RC (Tabela 2), as quais utilizaram os corpos de prova OBS e OBS-JT, respectivamente. A massa de BS-

solúvel depositada sobre os corpos de prova foi de $1.100 \pm 200 \text{ g.m}^{-2}$, equivalente a $6,5 \pm 2,5$ % da massa do corpo de prova previamente ao cobrimento. Apenas o teste de flamabilidade foi conduzido nestas composições. Suas propriedades mecânicas e térmicas são similares às suas respectivas composições antes do recobrimento (SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2009; FANGLONG et al., 2016; QIU et al., 2018) e, por isso, foram dispensados seus testes.

De forma a ser usado como referência para o teste de flamabilidade, foi realizado o recobrimento apenas de PVA sobre alguns corpos de prova OBS (Figura 16), seguindo as etapas (1), (2) e (4) do mencionado procedimento.

Figura 16: Imagens dos corpos de prova obtidos após processo de recobrimento.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 2: Composição dos compósitos

Amostra	PP (%massa)	BS (%massa)	JT (%massa)	Compatibilizante (%massa)	Recobrimento com BS-solúvel (g.m^{-2})
0BS	100	-	-	-	-
2BS	96	2	-	2	-
5BS	93	5	-	2	-
10BS	88	10	-	2	-
20BS	78	20	-	2	-
0BS-JT	68	-	30	2	-
2BS-JT	66	2	30	2	-
5BS-JT	63	5	30	2	-
10BS-JT	58	10	30	2	-
20BS-JT	48	20	30	2	-
0BS-RC	100	-	-	-	1.100 ± 200
0BS-JT-RC	68	-	30	2	1.100 ± 200

3.5 ETAPA 3: Caracterização dos compósitos

Após o processamento e obtenção dos corpos de prova, iniciou-se a caracterização das propriedades de flamabilidade, térmicas, mecânicas, morfológicas e de envelhecimento acelerado dos compósitos fabricados.

3.5.1 Ensaio de flamabilidade

O ensaio de flamabilidade foi baseado no Teste de Queima Horizontal da Norma UL 94, que visa medir a taxa de queima linear e a ocorrência de gotejamento do material. O corpo de prova é posicionado na posição horizontal no aparato do ensaio, conforme ilustra a Figura 17.

Figura 17: Aparato utilizado para o ensaio de flamabilidade

Fonte: Próprio autor

Para a produção da chama de teste, foi utilizado gás GLP de uso comercial, já que não havia disponível o gás metano, conforme especificado pela Norma.

Os parâmetros analisados durante a realização dos ensaios foram:

- Verificação de gotejamento;
- Verificação de queima até a marcação de 100 mm nos corpos de prova;
- Cálculo da taxa de queima linear [$\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$].

O ensaio foi realizado em pelo menos três corpos de prova de cada composição.

3.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A aplicação da TGA buscou caracterizar a influência da adição do BS e da JT em parâmetros críticos para combustão dos compósitos, tais como:

- Temperatura de degradação térmica para 10% de perda de massa;
- Temperatura de degradação térmica para 50% de perda de massa;
- Temperatura de máxima degradação térmica;
- Massa residual aos 700 °C;

O ensaio foi realizado utilizando o equipamento *Pyris 1 TGA*, marca *PerkinElmer*. Amostras com massa aproximada de 10 mg foram depositadas em porta amostras de platina. O ensaio foi realizado com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. A medida foi realizada em atmosfera de gás nitrogênio com vazão de 20 mL.min⁻¹ e temperaturas entre 50 a 700 °C. O software para análise dos dados foi o *Pyris*, também da marca *PerkinElmer*.

3.5.3 Ensaio de resistência à tração

O ensaio de resistência à tração foi realizado buscando caracterizar algumas das principais propriedades mecânicas dos materiais. Os parâmetros analisados após a realização dos ensaios foram:

- Módulo elástico;
- Resistência à tração no escoamento;
- Elongação no escoamento;
- Tensão à tração na ruptura;
- Elongação na ruptura.

Foi utilizada uma máquina de ensaio universal marca *Instron*, modelo 5969 e seguiu-se a Norma ASTM D638-14 como referência para a realização destes ensaios.

De acordo com esta Norma, o ensaio deve-se encerrar em um período entre meio e cinco minutos após o início do teste. Para que este requisito fosse atendido, o ensaio foi realizado utilizando duas rampas de velocidade de deslocamento da travessa móvel, conforme indicado abaixo:

- Para deformação entre 0 % e 20 %: 5 mm.min⁻¹;
- Para deformação acima de 20%: 50 mm.min⁻¹.

O tratamento dos dados e os parâmetros analisados foram feitos através do *software Bluehill Universal*, também da marca *Instron*.

Foram realizados ensaios em pelo menos 5 amostras de cada composição.

3.5.4 Ensaio de envelhecimento acelerado

Com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos após sofrer ação de intempéries como temperatura, umidade e radiação ultravioleta (UV), os compósitos foram degradados em câmara de envelhecimento acelerado proposta por (SARON; FELISBERTI; SANCHEZ, 2000) que foi construída com base na Norma ASTM G53-96 (substituída posteriormente pela Norma ASTM G154). A câmara consiste em uma estrutura composta por um sistema de lâmpadas UVA, resistências elétricas responsáveis por garantir a temperatura definida, bem como evaporar a água presente no reservatório e promover um ambiente com alta umidade relativa.

Os corpos de prova injetados ficaram expostos nesta câmara por trinta dias consecutivos. A temperatura da câmara foi ajustada para 50 °C, com exposição às lâmpadas UVA por um período de 22 h por dia, resultando em um total de 660 h de exposição à radiação UVA e 720 h de exposição à temperatura e umidade. Após o final do ciclo de exposição, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência à tração conforme descrito no **item 3.5.3**.

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada para determinação da qualidade da mistura e avaliação das interfaces fase contínua e fase dispersa. Para essa análise foi utilizado o equipamento e as condições descritos no **item 3.3.1.1**, com exceção do potencial de aceleração usado que foi variou entre 3 e 5 kV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das matérias-primas

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos para a caracterização das matérias-primas. Em se tratando de matérias-primas oriundas de resíduos industriais, é fundamental sua caracterização, de forma a determinar sua composição química e demais propriedades, já que as mesmas não possuem boletim técnico ou tabela de propriedades típicas.

4.1.1 Caracterização do BS

4.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV / EDS)

A morfologia do BS foi analisada a partir das imagens de MEV. A Figura 18 mostra a morfologia de três diferentes regiões da amostra e nestas imagens foram selecionados alguns pontos para caracterização aproximada da composição elementar via EDS.

O BS é formado por grãos de formatos e dimensões irregulares, além da presença de esferas. Esta última, atribuída ao processo de fabricação em que foi originado o BS.

Figura 18: Micrografias MEV (a – c) e análise de EDS para o BS

Fonte: Próprio autor

A análise quali-quantitativa obtida pela EDS revela, em média, presença majoritária de boro (B). Também indica presença de sódio (Na), silício (Si) e em menor parcela, cálcio (Ca).

O resultado obtido na EDS apresentou análise elementar da amostra de BS. Para auxiliar na determinação dos compostos presentes, foram utilizadas outras técnicas de análise conforme serão apresentados nos tópicos a seguir.

4.1.1.2 Solubilidade em água

O resultado da solubilidade do BS em água, obtida de acordo com o procedimento descrito no **item 3.3.1.3**, é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Solubilidade do BS em água

Material	Fração (%)
BS-solúvel	52,0 $\pm$ 0,9
BS-insolúvel	48,0 $\pm$ 0,9

São chamados de “BS”, o resíduo conforme recebido da empresa 3M; “BS-solúvel”, a parcela de BS solubilizada em água; e “BS-insolúvel”, a parcela de BS que não fora solúvel em água. As parcelas solúvel e insolúvel obtidas nesta análise foram analisadas pelas técnicas de DRX e FTIR para a determinação da composição do BS.

4.1.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram obtidos espectros para o BS e suas parcelas solúvel e insolúvel, conforme mostra a Figura 19. Observa-se similaridade nos espectros obtidos nas parcelas BS e BS-solúvel (Figuras 19(a) e (b), respectivamente), com várias bandas atribuídas à ligações com boro, típicas de borossilicatos e boratos (WACLAWSKA, 1995a; SHAO et al., 2015; MCCRONE; DELLY; PALENIK, 2019). Já o BS-insolúvel (Figura 19(c)) apresenta espectro similar à compostos a base de silicatos e vidros comuns (TORRES-CARRASCO; PALOMO; PUERTAS, 2014).

Figura 19: Espectros FTIR para o (a) BS, (b) BS-solúvel e (c) BS-insolúvel

Fonte: Próprio autor

As possíveis atribuições para as bandas observadas nos espectros estão listadas na Tabela

4.

Tabela 4: Principais absorções observadas nos espectros na região de infravermelho do BS e seus respectivos modos vibracionais

Número de onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições
3340	Estiramento ou deformação axial da ligação O-H
1634	Deformação angular da ligação H-O-H
1425	Estiramento da ligação CO ₃
1380 – 1310	Estiramento da ligação BO de unidades BO ₃
1095	Estiramento assimétrico de ligações BO de grupos BO ₃ e/ou BO ₄ com as ligações Si-O-Si
1100 – 900	Estiramento assimétrico da ligação Si-O presente em grupos SiO ₄
925	Deformação da ligação BO das unidades BO ₄ e/ou também estiramento da ligação Si-O-B
795	Estiramento simétrico da ligação O-Si-O
771	Deformação angular da ligação Si-O-Si
669	Deformação angular da ligação B-O dos grupos BO ₃

Fontes: Torres-Carrasco; Polomo; Puertas (2014); Shao et al. (2015); McCrone; Delly; Palenik (2019)

Para o BS-solúvel, observou-se a presença de ligações B-O e também se observa a presença de grupos hidroxila (OH⁻) e água (H-O-H). Considerando o espectro e as ligações encontradas, acredita-se que o BS-solúvel seja composto, em grande parte, por algum borato.

Já o BS-insolúvel apresentou espectro com bandas encontradas em silicatos e carbonatos, característicos de vidros comuns.

Assim, acredita-se que o BS seja composto por uma parcela vítrea, do BS-insolúvel, e uma outra parcela composta por boratos, do BS-solúvel. Foram realizadas outras técnicas de caracterização para confirmar a hipótese de composição do BS.

4.1.1.4 Difração de raios-X (DRX) com refinamento Rietveld

A análise de DRX Rietveld foi realizada para auxiliar na determinação na composição do BS. A Figura 20 apresenta os difratogramas obtidos.

Figura 20: Difratogramas DRX para (a) BS, (b) BS-solúvel e (c) BS-insolúvel

Fonte: Próprio autor

Observa-se na Figura 20a, que o BS apresenta uma banda larga, característica de materiais amorfos, na região entre 10° e 55°, e a presença de picos bem definidos, característicos de materiais cristalinos. O BS-solúvel (Figura 20b) apresenta os picos cristalinos em posições similares ao BS, sugerindo que a parcela cristalina do BS é a parcela solúvel em água. O BS-solúvel também apresenta uma banda amorfa entre 10° e 55°. Já o BS-insolúvel (Figura 20c), apresenta uma banda típica de materiais amorfos entre 15° e 35° e não apresenta picos característicos de materiais cristalinos.

Os difratogramas do BS e BS-solúvel (Figuras 20a e 20b, respectivamente) foram submetidos ao refinamento Rietveld. O BS-insolúvel (Figura 20c), por não apresentar picos característicos de materiais cristalinos, não foi submetido ao refinamento Rietveld.

A Figura 21 apresenta o difratograma e o refinamento Rietveld obtidos para o BS. Foram considerados os elementos encontrados na análise de EDS (**item 4.1.1**) e foram utilizadas as fases mais comuns dos respectivos óxidos de cada elemento para a confecção do refinamento.

Figura 21: Difratoograma DRX e refinamento de Rietveld para o BS

Fonte: Próprio autor

Tal refinamento levou ao índice Rwp (índice de discrepância entre os pontos reais e o valor do refinamento) de 21,77 % e à composição estimada conforme Tabela 5. Os erros encontrados para a composição experimental são menores ou iguais a 6,5%.

Tabela 5: Composição do BS obtido no refinamento Rietveld

Composto	Composição % massa
B ₂ O ₃	34,5
Na ₂ O	15,5
SiO ₂	30,3
CaO	11,3
P ₂ O ₅	4,4
SO ₃	4,0
Outros	-

Além dos elementos encontrados na EDS (**item 4.1.1**), de acordo com o refinamento, também compõe o BS, fósforo (P) e enxofre (S), representados como os óxidos P₂O₅ e SO₃, respectivamente.

O mesmo tipo de refinamento foi realizado para a parcela BS-solúvel. Considerando-se a alta correlação visual obtida no FTIR para o BS-solúvel em comparação com boratos, como bórax, colemanita e ulexita, e considerando-se a elevada concentração dos elementos B e Na

tanto na análise de EDS quanto no DRX Rietveld do BS, buscou-se correlacionar o difratograma do BS-solúvel com os seguintes boratos:

- Bórax anidro: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
- Bórax decahidratado: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- Colemanita pentahidratada: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Ulexita: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

O refinamento que apresentou menor índice Rwp foi o realizado com o bórax decahidratado, apresentando Rwp de 16,28%. Além disso, a boa correlação visual entre os pontos experimentais e a curva calculada no refinamento (Figura 22) pode ser usada como critério de definição se o refinamento é satisfatório (TOBY, 2006). Considerando que o BS é resíduo industrial de um processo de fabricação de vidros e considerando que o bórax é utilizado como agente de auxiliador de fluxo e agente formador de vidro (WILKIE; B, 2009), acredita-se que a parcela BS-solúvel seja formada, majoritariamente, por bórax.

Figura 22: Difratograma DRX e refinamento de Rietveld para o BS-solúvel

Fonte: Próprio autor

Já o BS-insolúvel, em função do formato do espectro do FTIR, Figura 18(c), com bandas largas em regiões de ligação entre Si-O e C-O, em função, também, da ausência de picos característicos de materiais cristalinos no DRX e em função, também, dos elementos observados na Tabela 4, acredita-se que seja composto por óxidos de silício, cálcio e sódio,

componentes principais de vidros sódio-cálcicos (vidros comuns) (BANSAL; DOREMUS, 1986).

Os óxidos de fósforo e enxofre observados na Tabela 5 podem estar presentes no BS por terem sido adicionados em busca de melhores propriedades dos sistemas vítreos. Há também a possibilidade de estes óxidos serem contaminantes, já que o BS é um resíduo industrial de composição não informada.

4.1.1.5 Densidade

A densidade média obtida para o BS foi de $1,611 \pm 0,009 \text{ g.cm}^{-3}$.

A Tabela 6 apresenta a densidade para sistemas ternários de vidros de sódio-borossilicato (composto por óxidos de sódio, boro e silício) (BANSAL; DOREMUS, 1986). De acordo com análise de EDS, estes são os elementos existentes em maior concentração no BS, portanto, foram usadas as densidades destes sistemas para comparação com a densidade do BS. Nota-se ao analisar a Tabela 6, que ao aumentar a concentração de B_2O_3 , a densidade é reduzida, até o valor de $1,834 \text{ g.cm}^{-3}$, ainda maior que a densidade determinada para o BS.

Tabela 6: Densidades para vidros de sódio-borossilicato

Composição(%mols)				Composição(%mols)				Composição(%mols)			
			Densidade (g cm^{-3})				Densidade (g cm^{-3})				Densidade (g cm^{-3})
Na_2O	B_2O_3	SiO_2		Na_2O	B_2O_3	SiO_2		Na_2O	B_2O_3	SiO_2	
3	82	15	1.834	10	45	45	2.182	20	65	15	2.252
5	80	15	1.883	10	50	40	2.164	20	70	10	2.216
7	78	15	1.942	10	55	35	2.145	20	75	15	2.202
10	75	15	2.002	10	60	30	2.133	25	50	25	2.416
14.5	70.5	15	2.085	10	65	25	2.118	25	55	20	2.378
17	68	15	2.148	10	70	20	2.094	25	60	15	2.351
20	65	15	2.244	10	75	15	2.065	25	65	10	2.319
30	55	15	2.441	10	80	10	2.052	25	70	5	2.283
1	34	65	2.035	10	85	5	2.039	30	5	65	2.520
5	30	65	2.105	20	5	75	2.447	30	10	60	2.540
15	20	65	2.345	20	10	70	2.502	30	15	55	2.539
20	15	65	2.462	20	25	55	2.521	30	20	50	2.543
25	10	65	2.507	20	20	60	2.525	30	25	45	2.553
30	5	65	2.537	20	25	55	2.512	30	30	40	2.529
10	10	80	2.370	20	30	50	2.478	30	35	35	2.513
10	15	75	2.357	20	35	45	2.445	30	40	30	2.492
10	20	70	2.326	20	40	40	2.419	30	45	25	2.473
10	25	65	2.292	20	45	35	2.389	30	50	20	2.448
10	30	60	2.264	20	50	30	2.331	30	55	15	2.421
10	35	55	2.239	20	55	25	2.330	30	60	10	2.393
10	40	50	2.211	20	60	20	2.282	30	65	5	2.356

Fonte: Adaptado de Bansal e Doremus (1986)

A análise de DRX-Rietveld sugere que o BS seja majoritariamente bórax, que apresenta densidade de $1,73 \text{ g.cm}^{-3}$ para o composto decahidratado e $2,40 \text{ g.cm}^{-3}$ para o material anidro (LEVY; LISENSKY, 1978).

O BS é um resíduo industrial do processo de fabricação de microesferas de vidro ocas, que possuem como característica primária baixa densidade (de $0,13$ a $0,60 \text{ g.cm}^{-3}$) para aplicações que exigem tal característica (3M COMPANY, 2015). Devido à presença dessas microesferas ocas no BS, conforme observado no **item 4.1.1**, torna-se difícil correlacionar a densidade obtida com as referências da literatura, na busca de identificar a composição do BS.

4.1.1.6 Distribuição do tamanho de partícula (DTP)

A Figura 23 mostra o resultado de distribuição dos tamanhos de partícula para o BS. O intervalo de diâmetro das partículas encontra-se entre $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ e $29,0 \text{ }\mu\text{m}$, sendo que 10% das partículas apresentam menos de $1,1 \text{ }\mu\text{m}$, 50% possuem até $4,5 \text{ }\mu\text{m}$, 90% são inferiores à $14,5 \text{ }\mu\text{m}$ e 99% têm menos de $21,4 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. Conforme observado anteriormente na Figura 12, o BS apresenta morfologia irregular, e isto se reflete na DTP, que não segue uma distribuição normal.

Figura 23: Distribuição do tamanho de partículas do BS

Fonte: Próprio autor

4.1.1.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 24 apresenta a curva termogravimétrica para o BS.

Figura 24: Curvas TG e DTG do BS

Fonte: Próprio autor

Pode-se observar pela curva DTG que aos 50 °C tem início a perda de massa. Shen (2014) relata que o bórax decahidratado apresenta temperatura inicial de perda de água aos 45 °C. Dois picos de perda de massa são observados aos 108 °C e 129 °C. De acordo com Wacławska (1995), em cada um destes picos ocorre uma súbita liberação de água presente nas ligações de bórax (3,5 mols no primeiro e 1,5 mols no segundo pico). A liberação das águas restantes acontece de maneira constante até pouco acima dos 500 °C. Outras reações descritas naquele trabalho não são observadas neste estudo.

A partir dos 450 °C não são identificadas regiões de perda de massa. A massa residual ao final do ensaio, aos 950 °C, é de 87%.

Observa-se, pela Figura 25, que as curvas TG e DTG do BS-solúvel apresentam boa correlação visual com as curvas obtidas para o BS (Figura 24).

Figura 25: Curvas TG e DTG do BS-solúvel

Fonte: Próprio autor

As maiores perdas de massa ocorrem a partir do início do ensaio aos 25 °C até pouco mais de 150 °C, quando tem início uma região praticamente constante de perda de massa até próximo dos 525 °C. Esta perda de massa deve ser atribuída às águas presentes no bórax (WACLAWSKA, 1995a). A massa residual ao final do ensaio, aos 950 °C, é de 73%. De acordo com Akbay (2017), a massa residual de bórax quando ensaio até a mesma temperatura é de 70%, contribuindo para a hipótese de que o BS-solúvel seja praticamente bórax. Acredita-se que a outra parcela do BS (BS-insolúvel) seja composta por óxidos formadores de vidros comuns, os quais não apresentam perda de massa nas temperaturas ensaiadas.

4.1.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 26 mostra o comportamento do BS submetido ao ensaio de DSC.

Figura 26: Curva de primeiro aquecimento de DSC para o BS

Fonte: Próprio autor

Observa-se um deslocamento endotérmico da linha base na região entre 100 e 180 °C, com pico intenso em 142 °C, referente à perda de água de ligação presente no bórax. A transição vítrea do BS é registrada na região de 473 °C. Outros dois picos endotérmicos, pouco intensos, são identificados aos 651 °C e 765 °C, este último podendo ser atribuído à temperatura de fusão do bórax (WACLAWSKA, 1995a, 1995b; WILKIE; B, 2009). Comparando-se a energia absorvida, de 69 J.g⁻¹, com a energia absorvida de outros aditivos que possuem efeito de degradação endotérmica (Tabela 1), conclui-se que o BS tem menor capacidade de absorver energia por degradação endotérmica se comparado com as referências.

Após as análises apresentadas, acredita-se que o BS seja formado por bórax e por óxidos de silício, cálcio e sódio, componentes principais de vidros sódio-cálcicos (vidros comuns). Sendo a parcela solúvel (BS-solúvel) composta por bórax, enquanto sua fração insolúvel (BS-insolúvel), composta pelos vidros citados. Em função de sua composição, o BS-solúvel foi

escolhido para ser usado no processo de recobrimento dos corpos de prova para análise de flamabilidade.

4.1.2 Caracterização do JT

4.1.2.1 Microscopia óptica (MO)

O comprimento médio das fibras de juta é de $608 \pm 214 \mu\text{m}$ e o diâmetro médio é de $87 \pm 26 \mu\text{m}$. Os dados de diâmetro são condizentes com valores exibidos na literatura, que sugerem entre 20 e 200 μm (KALIA; KAITH; KAUR, 2009; MALKAPURAM; KUMAR; SINGH NEGI, 2009).

A Figura 27 mostra uma micrografia óptica do resíduo de juta usada para realização das dimensões das fibras. A análise das micrografias permite observar a existência de fibras de juta, aglomerados de PP (destacados por círculos) e uma outra fibra de aspecto sintético (destacadas pelas setas). De acordo com a descrição fornecida pelo doador deste material (Tapetes São Carlos), o material é um resíduo industrial composto por PP e fibra de juta, mas nota-se pela MO que pode haver adição de outros materiais ou contaminação da amostra. Análises térmicas foram feitas para melhor caracterização do JT.

Figura 27: Imagem de MO e exemplos das medições das fibras do JT.

Fonte: Próprio autor

4.1.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 28 mostra as curvas TG e DTG da análise termogravimétrica do JT.

Figura 28: Curvas TG e DTG do JT

Fonte: Próprio autor

O resultado mostra que cerca de 2,5% de massa é perdida entre 50 e 120 °C a qual é referente à evaporação de umidade presente no material. Uma segunda perda de massa, atribuída à degradação térmica da hemicelulose, na ordem de 7,5% tem início em 260 °C, e pico em 318 °C. Em sobreposição à degradação da hemicelulose, inicia-se a perda atribuída à celulose em torno de 24%. O pico de perda de massa da celulose acontece em 392 °C e se encerra por volta de 420 °C. Na mesma faixa de temperatura, inicia-se a uma nova região de perda de massa, com pico de degradação aos 497 °C e o seu encerramento em torno de 535 °C. Esta perda de massa é atribuída principalmente à matriz polimérica do resíduo de juta. A degradação da lignina acontece de forma lenta até o final do ensaio e não exhibe um estágio explícito de degradação nas curvas DTG. Aos 650 °C a massa residual é de 8,6%, a qual atribui-se à mistura de lignina e impurezas inorgânicas. A interpretação das curvas TG e DTG foi feita com base na literatura (YANG et al., 2007; DIKOBÉ; LUYT, 2010; KIM; DUTTA; BHATTACHARYYA, 2018).

4.1.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi realizada a análise de DSC para auxiliar na identificação da matriz polimérica do JT. A Figura 29 mostra a segunda curva de aquecimento do ensaio.

Figura 29: Curva de segundo aquecimento de DSC da matriz polimérica do JT

Fonte: Próprio autor

Analisando-se a curva obtida, observa-se um intenso pico endotérmico aos 165 °C, o qual acredita-se ser o pico de fusão do PP (PRICE, 1997; CHO; LI; CHOI, 1999). Observa-se outros picos endotérmicos de baixa intensidade aos 243 e 252 °C. Acredita-se que estas transições térmicas sejam de fusão de fibras de poliésteres, como poli(tereftalato de etileno) (PET) (JOG, 1995; DEMİREL; YARAŞ; ELÇİÇEK, 2011), possivelmente presentes no JT, conforme identifica a análise de MEV.

4.1.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 30 mostra o espectro de FTIR obtido para a matriz polimérica do JT. Analisaram-se as bandas encontradas ao longo do espectro e buscou-se correlacioná-las com as bandas características de PP e PET, conforme sugere, para a composição do JT, a análise de DSC.

Figura 30: Espectros FTIR da matriz polimérica do JT

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 7 estão listadas as possíveis atribuições de cada banda encontrada no espectro analisado. Nota-se a presença de PP e de um poliéster, como o PET, na composição da matriz polimérica do JT.

Tabela 7: Principais absorções observadas nos espectros FTIR e seus respectivos modos vibracionais

Número de onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições	
2950 – 2700	PP / PET	Estiramento ou deformação axial da ligação C-H
1750	PET	Estiramento ou deformação axial da ligação C=O
1490 – 1300	PP / PET	Deformação angular das ligações CH ₂ e CH ₃
1200 – 1045	PET	Estiramento ou deformação axial do C-O
1045 – 975	PP / PET	Deformação angular do C-H

Fonte: Paszun; Spsychaj (1997); Vijayakumar; Rajakumar (2015); Fonouni; Yegani (2016)

Desta forma, acredita-se que o JT seja formado por uma matriz polimérica, que representa cerca de 56% da massa do resíduo, fibras naturais de juta, representando em torno de 41,5% da massa do resíduo e 2,5% de umidade, conforme indica a análise de TGA. As demais análises permitem concluir que a composição da matriz polimérica é formada por PP e traços de fibra de PET.

4.1.3 Caracterização do polipropileno (PP)

4.1.3.1 Índice de fluidez (MFI)

O valor obtido de MFI do PP foi de $47 \pm 4 \text{ g.10min}^{-1}$ aos 230°C e com carga de 2,16 kg. Borysiak, Pauksza e Helwig (2006) mostraram que alto MFI é indicado para melhorar a processabilidade e também contribui para reduzir a flamabilidade de compósitos de PP com fibra natural. Os autores demonstraram que o melhor resultado foi obtido ao utilizar PP com $\text{MFI} = 50 \text{ g.10min}^{-1}$.

4.1.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica do PP utilizado como matriz é apresentada na Figura 31. Nota-se apenas uma região de degradação térmica, iniciando-se por volta de 250°C e encerrando-se aos 450°C . Não há massa residual do material ao final do ensaio.

Figura 31: Curvas TG e DTG do PP

Fonte: Próprio autor

4.1.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 32 mostra a segunda curva de aquecimento obtida na análise de DSC para o PP. Observa-se a presença de duas regiões endotérmicas sobrepostas, sendo o pico da primeira aos 143°C e o pico da segunda aos 167°C .

Figura 32: Curva de segundo aquecimento de DSC para o PP

Fonte: Próprio autor

Em função das temperaturas destes picos, conclui-se que o primeiro pico seja referente à fusão de polietileno enquanto o segundo pico é atribuído à fusão do PP (CANEVAROLO; DE CANDIA, 1994; FURUKAWA et al., 2006; LIN et al., 2015; KADHIM, 2017). Em virtude da curva obtida na TGA, em que se evidencia uma única região de perda de massa e, em virtude dos picos endotérmicos obtidos neste DSC, conclui-se que o material, neste trabalho descrito como “PP”, é um PP copolímero de etileno-propileno.

4.2 Caracterização dos compósitos

Nesta sessão, serão apresentados os resultados obtidos para caracterização dos compósitos. Foram realizados testes para caracterização das propriedades mecânicas de amostras “novas” e de amostras que sofreram envelhecimento acelerado. Para avaliação das propriedades térmicas e de flamabilidade foram realizadas análises de TGA e de queima conforme Norma UL 94 Horizontal, respectivamente. Foi, também, feita análise de MEV para avaliação da morfologia dos compósitos.

4.2.1 Ensaio de flamabilidade

Os ensaios de flamabilidade foram realizados visando avaliar, comparativamente, o efeito da adição do BS e do JT nos compósitos via incorporação no processamento e do BS-solúvel através de recobrimento, e também comparar os resultados com a literatura.

Os seguintes parâmetros foram avaliados: presença de gotejamento, queima total do corpo de prova e a taxa de queima. Com estes dados, obteve-se a classificação de cada compósito, conforme ensaio de queima horizontal da Norma UL94. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos na análise.

Tabela 8: Resultados do teste UL 94 Horizontal

Amostra	Gotejamento	Queima total	Taxa de queima (mm.min ⁻¹)	Classificação
0BS	SIM	SIM	32 ± 4	HB
2BS	SIM	SIM	35 ± 1	HB
5BS	SIM	SIM	36 ± 1	HB
10BS	SIM	SIM	44 ± 3	NC
20BS	SIM	SIM	46 ± 3	NC
0BS-JT	SIM	SIM	41 ± 1	NC
2BS-JT	SIM	SIM	42 ± 2	NC
5BS-JT	SIM	SIM	38 ± 0	HB
10BS-JT	SIM	SIM	40 ± 2	NC
20BS-JT	SIM	SIM	40 ± 3	NC
0BS-RC	NÃO	NÃO	10 ± 7	HB
0BS-JT-RC	NÃO	NÃO	4 ± 1	HB
0BS-PVA	SIM	SIM	33 ± 3	HB

Observa-se que as composições 0BS, 2BS, 5BS, 5BS-JT, 0BS-RC, 0BS-JT-RC e 0BS-PVA obtiveram classificação HB. As composições 0BS, 2BS, 5BS, 5BS-JT e 0BS-PVA, apesar

de queimarem o corpo de prova até o final, apresentaram taxa de queima abaixo de 40 mm.min^{-1} , recebendo, portanto, a classificação HB. O Apêndice A apresenta figuras dos corpos de prova ao final dos ensaios.

A Figura 33 mostra as taxas de queima linear para cada composição.

Figura 33: Taxa de queima linear dos compósitos

Fonte: Próprio autor

Observa-se a tendência de aumento da taxa de queima comparando-se as composições de 0BS à 20BS. Acreditava-se que o aumento do BS reduziria esta taxa de queima, já que a quantidade de matriz polimérica, material combustível, é reduzida com o aumento da quantidade de BS na composição. Esta correlação entre aumento de materiais inorgânicos e redução da taxa de queima é comumente observada na literatura (ZHANG et al., 2012; DONMEZ CAVDAR; MENGELLOLU; KARAKUS, 2015; QIU et al., 2018).

Ao comparar as composições que receberam as fibras naturais via incorporação no processamento (0BS-JT – 20BS-JT), com as composições que não receberam as fibras (0BS – 20BS), nota-se que a adição do JT aumenta a taxa de queima em até 28%, tornando os compósitos mais combustíveis. Esse comportamento se deve ao fato da menor temperatura de decomposição térmica das fibras naturais em relação à matriz polimérica.

Ao analisar as composições que possuem as fibras naturais incorporadas via processamento (0BS-JT à 20BS-JT), não se observa uma tendência de alteração na taxa de queima com as diferentes composições de BS.

O processo de recobrimento com BS-solúvel reduz a taxa de queima linear e atribui aos compósitos característica HB no teste de flamabilidade. O teste conduzido na amostra 0BS-PVA foi realizado para avaliar a influência da cola PVA, usada no processo de recobrimento, na taxa de queima dos compósitos. O resultado obtido é similar ao resultado da composição 0BS. Portanto, a redução na taxa de queima observada nas composições 0BS-RC e 0BS-JT-RC deve ser atribuída ao uso do BS-solúvel, sem influência da cola usada para adesão do recobrimento à superfície polimérica. O bom resultado observado no recobrimento se deve principalmente à formação de uma camada de BS-solúvel carbonizada na superfície dos corpos de prova que dificulta a difusão entre o polímero e o oxigênio na zona de queima gasosa, reduzindo a propagação da chama no material e ocasionando a extinção da chama (KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2014; FANGLONG et al., 2016; HU; YU; SONG, 2017; QIU et al., 2018). Este efeito de formação de uma barreira física que reduz o transporte de calor e materiais voláteis é observado nos retardantes de chama intumescente (MAROSI et al., 2016; QIU et al., 2018). Considerando o BS-solúvel ser majoritariamente bórax, outro mecanismo de atuação que pode ter contribuído para este bom resultado é a liberação de água durante sua degradação térmica, reduzindo a temperatura da zona de queima gasosa e levando à extinção da chama (WACLAWSKA, 1995a). Estatisticamente, as taxas de queima do 0BS-RC e 0BS-JT-RC são similares, não mostrando efeito sinérgico pelo uso das fibras.

Os resultados sugerem que, para fins de retardância de chama, o uso do BS incorporado via processamento não é eficaz, já que apresenta mesma taxa de queima do PP puro (0BS). Acredita-se que as temperaturas de processamento dos compósitos, acima das temperaturas em que o BS apresenta perda da água de sua composição (**item 4.1.1.7**), tenha interferido de forma negativa no mecanismo de atuação antichama, resultando no aumento da flamabilidade encontrada para as amostras com BS incorporado.

Durante o ensaio, observou-se que o tipo de gotejamento é diferente para as diferentes composições, conforme mostra a Figura 34. A composição 0BS (100% PP) apresenta gotejamento contínuo, formando uma cascata de material em combustão. Já o 20BS não apresenta o gotejamento contínuo, mas em blocos de material em chama. Acredita-se que este gotejamento em blocos contribua para maior taxa de queima das composições com maior concentração de BS. O Apêndice B apresenta outras imagens dos corpos de prova durante o ensaio de flamabilidade.

Figura 34: Comparação do tipo de gotejamento do teste de flamabilidade em diferentes tempos para diferentes composições

Tempo (s)	Amostras		
	0BS	20BS	0BS-RC
30
90
120
180
240
300
360
420

4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Além do ensaio de flamabilidade, a TGA é amplamente usada em trabalhos de caracterização de aditivos retardantes de chama (ZHANG et al., 2012; ARAO et al., 2014; JEENCHAM; SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2014; DONMEZ CAVDAR; MENGELLOLU; KARAKUS, 2015; MAROSI et al., 2016; GENG; LIU, 2017; JIANG et al., 2019), buscando-se identificar as temperaturas de degradação e estabilidade térmica. Os parâmetros analisados foram:

- $T_{10\%}$: temperatura de perda de 10% da massa da amostra;
- $T_{50\%}$: temperatura de perda de 50% da massa da amostra;
- $T_{m\acute{a}x}$: temperatura de máxima taxa de perda de massa da amostra;
- $m_{residual}$: massa residual da amostra aos 700°C.

A Figura 35 apresenta as curvas TG e DTG para os compósitos produzidos.

Figura 35: Curvas TG e DTG para os compósitos

Fonte: Próprio autor

A Tabela 9 apresenta os parâmetros obtidos das curvas TGA e usados para comparação da estabilidade térmica entre as composições analisadas com as informações da literatura.

Tabela 9: Dados de TGA para os compósitos

Amostra	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{máx} (°C)	m _{residual} (%)
0BS	309	380	406	0
2BS	418	467	479	3
5BS	345	410	424	3
10BS	469	491	493	16
20BS	464	492	493	17
0BS-JT	402	488	494	3
2BS-JT	434	495	501	6
5BS-JT	356	430	442	4
10BS-JT	439	495	498	12
20BS-JT	495	492	498	19

O resultado do TGA mostra que a degradação dos compósitos plásticos com fibras naturais ocorrem em dois estágios, condizente com resultados obtidos na literatura (DONMEZ CAVDAR; MENGELLOLU; KARAKUS, 2015; KIM; DUTTA; BHATTACHARYYA, 2018). No primeiro estágio, entre 300 e 400 °C, observa-se a degradação das fibras, em específico da hemicelulose e celulose. Como descrito anteriormente, a degradação da lignina acontece de forma lenta até o final do ensaio aos 700 °C e não exibe um estágio explícito de degradação nas curvas DTG. Um segundo estágio de degradação, entre 400 e 500 °C, é atribuído à degradação das cadeias poliméricas. Este comportamento é observado no resultado dos compósitos que possuem fibras de juta (de 0BS-JT ao 20BS-JT). As composições com maior concentração de BS apresentam maior T_{10%}, T_{50%} e T_{máx} se comparado com as composições com menor teor de BS ou sem BS. Este resultado indica maior estabilidade térmica dos compósitos com maior teor de BS. As m_{residual} das amostras 0BS e 0BS-JT são 0% e 3%, respectivamente, indicando que a presença das fibras aumenta a massa residual dos compósitos nesta proporção (aproximadamente 3%). Ao comparar as m_{residual} entre 0BS e 20BS, observa-se o aumento de 0% para 17%. Este aumento da massa ao final do ensaio é atribuído à degradação do BS. Compostos a base de boro têm a capacidade de formação de material carbonizado quando em combustão (DONMEZ CAVDAR; MENGELLOLU; KARAKUS, 2015). O mesmo comportamento foi observado para as demais composições.

Idealmente, o aditivo antichama deve ter sua degradação iniciada em temperatura inferior à da matriz polimérica (ARAO et al., 2014). Ao avaliar separadamente as curvas DTG do PP

(item 4.1.3.2) e do BS (item 4.1.1.7), observa-se que a temperatura inicial de degradação do PP é na faixa dos 250 °C, enquanto o BS apresenta um primeiro pico de perda de massa aos 108 °C e outro aos 129 °C. Sendo, portanto, temperaturas menores que a do PP. Contudo, não se observa estes picos de degradação do BS nas curvas DTG dos compósitos.

Não é observado efeito sinérgico do uso das fibras naturais com o BS. A tendência dos resultados encontrados é a mesma para os compósitos com ou sem uso do JT. Esperava-se maior estabilidade térmica e melhores resultados no teste de flamabilidade para os compósitos com as fibras naturais de acordo com os resultados publicados na literatura sobre este tema (ARAO et al., 2014; UMEMURA et al., 2014; DONMEZ CAVDAR; MENGELLOLU; KARAKUS, 2015; REN et al., 2015; ZHANG et al., 2016; ZHANG; CHEN; XING, 2017).

4.2.3 Ensaio de resistência à tração

A análise a seguir visa identificar a influência da adição dos resíduos JT e BS no comportamento mecânico dos compósitos. Para isso, foram analisados os resultados de resistência à tração, alongação no escoamento, módulo elástico, tensão à tração e alongação na ruptura. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 10: Resultados dos testes de resistência à tração

Amostra	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Elongação no escoamento (%)	Módulo elástico (MPa)	Tensão à tração na ruptura (MPa)	Elongação na ruptura (%)
0BS	25,8 ± 0,1	9,3 ± 0,1	1.141 ± 24	19,1 ± 0,5	439,0 ± 22,4
2BS	24,7 ± 0,3	9,1 ± 0,1	1.157 ± 27	17,4 ± 0,3	207,6 ± 56,9
5BS	23,9 ± 0,1	8,3 ± 0,1	1.297 ± 29	17,8 ± 2,7	43,1 ± 20,7
10BS	22,8 ± 0,3	7,3 ± 0,2	1.253 ± 79	20,2 ± 0,8	18,7 ± 2,2
20BS	20,3 ± 0,2	5,2 ± 0,1	1.459 ± 30	18,7 ± 0,3	11,6 ± 1,1
0BS-JT	22,4 ± 0,2	4,4 ± 0,0	1.969 ± 24	19,2 ± 0,2	14,4 ± 1,0
2BS-JT	22,3 ± 0,3	4,2 ± 0,0	1.978 ± 17	20,4 ± 1,0	19,3 ± 2,9
5BS-JT	22,4 ± 0,2	3,7 ± 0,1	2.125 ± 32	19,3 ± 0,3	14,2 ± 1,2
10BS-JT	21,8 ± 0,2	3,1 ± 0,0	2.324 ± 25	18,6 ± 0,3	11,0 ± 0,5
20BS-JT	20,2 ± 0,4	2,2 ± 0,0	2.512 ± 65	17,5 ± 0,5	5,7 ± 0,8

Na Figura 36 pode se analisar a tendência da adição dos resíduos na tração e alongação no escoamento para os compósitos. As barras e a ordenada à direita são referentes aos resultados de alongação, enquanto as linhas e a ordenada à esquerda se referente aos resultados de resistência à tração. Para facilitar a interpretação dos resultados gráficos, optou-se indicar o

eixo X como a concentração de BS de cada compósito e a escala de cor rosa e azul para identificar os compósitos que possuem ou não o JT, respectivamente, em sua composição. Por exemplo, o compósito “0BS” é representado no gráfico pelas informações na abscissa referente à “concentração de BS 0%” e cor azul, enquanto o compósito “0BS-JT” é representado também pela abscissa “0”, mas cor rosa. O mesmo raciocínio deve ser aplicado aos demais compósitos.

Figura 36: Resultados de tração e elongação no escoamento

Fonte: Próprio autor

O resultado de tração no escoamento apresenta pouca variação com a adição das cargas, sugerindo que a adição destas cargas não atribuiu aos compósitos maior capacidade de resistir à tração no regime elástico. Ou seja, a deformação plástica teve início quando a matriz atingiu seu limite de escoamento. Tal resultado pode indicar que houve baixa adesão entre a fase contínua e as fases dispersas do compósito, apesar do uso do compatibilizante (BAJPAI; SINGH; MADAAN, 2012).

Observa-se que os compósitos com adição de JT apresentam, em média, 43% menor elongação se comparado com os compósitos que não possuem as fibras naturais em sua composição. Observa-se, também, que o aumento de concentração de BS reduz a elongação

dos compósitos em mais de 50% se comparadas às composições 20BS e 20BS-JT com as composições 0BS e 0BS-JT, respectivamente.

A Figura 37 apresenta o módulo elástico dos compósitos. Juntamente com as informações disponíveis na Tabela 10, nota-se que a adição do JT eleva o módulo dos compósitos em pelo menos 63% (2.125 MPa do 5BS-JT se comparado com 1.297 MPa do 5BS). Nota-se também que a adição do BS eleva em até 27% (20BS comparado com 0BS) o módulo dos compósitos.

Figura 37: Resultados de módulo elástico das amostras

Fonte: Próprio autor

As fibras naturais possuem maior módulo se comparado com o PP e, por isso, é esperado que o módulo dos compósitos com adição de fibras seja maior se comparado aos compósitos sem as fibras (BOUAFIF et al., 2009; DONMEZ CAVDAR; MENGELLOLU; KARAKUS, 2015). Nota-se que a adição do JT eleva o módulo dos compósitos em pelo menos 63% (2.125 MPa do 5BS-JT se comparado com 1.297 MPa do 5BS). Nota-se também que a adição do BS eleva em até 27% o módulo dos compósitos quando comparadas as amostras 0BS e 20BS. Em contrapartida, a presença destas fases dispersas reduz a capacidade de movimentação das cadeias poliméricas da matriz, tornando o compósito mais rígido (MARERI et al., 1998; SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2009; BAJPAI; SINGH; MADDAAN, 2012) e com menor elongação à ruptura, conforme mostra a Figura 38.

Figura 38: Resultados de tensão à tração e alongação na ruptura. No detalhe, curva de alongação à ruptura para o intervalo de 0 a 50%

Fonte: Próprio autor

Não se observa correlação entre a adição de BS e JT com o resultado de tração à ruptura. Um patamar entre 15 e 23 MPa é encontrado para todas as composições. Já o resultado de alongação é altamente influenciado pela adição dos materiais à matriz de PP. A composição 0BS, que se trata de 100% PP, possui alongação média de 439%. Ao adicionar 2% de BS e 2% de compatibilizante para confeccionar a composição 2BS, tem-se a alongação de 208%, portanto, queda de mais de 53% da propriedade, enquanto ainda se tem 96% da matriz polimérica. Para a composição 20BS, a alongação é de apenas 12%, queda de 97% com relação à propriedade original da matriz. A presença da fase dispersa interrompe a continuidade da fase contínua, além de cada partícula desta fase dispersa ser considerada um ponto concentrador de tensão, que pode atuar como iniciador de fratura e responsável pela redução dos valores de alongação (ZHANG et al., 2012; JEENCHAM; SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2014) . Além disso, caso a hipótese da baixa compatibilidade entre o PP e os resíduos de juta e de vidro seja confirmada pela análise de MEV, também justificaria a queda na propriedade observada com o aumento da concentração dos aditivos, já que não há transferência de esforço da matriz

às fibras, fazendo com que estas se comportem como vazios (SUPPAKARN; JARUKUMJORN, 2009; SALOMÃO, 2016).

4.2.4 Ensaio de resistência à tração após degradação acelerada

Os corpos de prova submetidos à degradação acelerada foram testados em ensaio de resistência à tração, conforme descrito pelo item 3.5.3. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados dos testes de resistência à tração após envelhecimento acelerado

Amostra	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Elongação no escoamento (%)	Módulo elástico (MPa)	Tensão à tração na ruptura (MPa)	Elongação na ruptura (%)
0BS	21,4 ± 0,5	7,2 ± 0,7	1.051 ± 41	21,2 ± 0,6	8,0 ± 1,1
2BS	20,5 ± 1,2	7,3 ± 0,2	1.061 ± 19	20,1 ± 1,2	8,2 ± 0,4
5BS	21,0 ± 0,4	6,1 ± 0,3	1.109 ± 39	20,5 ± 0,5	6,7 ± 0,5
10BS	18,2 ± 0,7	4,1 ± 0,1	1.196 ± 33	18,1 ± 0,7	4,3 ± 0,1
20BS	16,2 ± 0,9	3,3 ± 0,2	1.265 ± 34	16,0 ± 0,9	3,5 ± 0,2
0BS-JT	19,6 ± 0,6	3,8 ± 0,1	1.930 ± 18	17,5 ± 0,6	7,6 ± 0,3
2BS-JT	22,4 ± 0,3	4,5 ± 0,0	1.641 ± 38	20,0 ± 0,4	9,6 ± 0,6
5BS-JT	21,7 ± 0,7	3,9 ± 0,2	1.764 ± 43	19,3 ± 0,6	8,4 ± 1,3
10BS-JT	22,4 ± 0,5	3,5 ± 0,1	1.902 ± 50	20,3 ± 0,3	6,6 ± 1,0
20BS-JT	21,1 ± 0,9	2,8 ± 0,1	2.149 ± 44	19,0 ± 0,7	5,0 ± 0,4

A Figura 39 apresenta comparativamente os resultados de resistência à tração ao escoamento antes e após o ensaio de degradação acelerada. Nota-se que os compósitos com fibras de juta praticamente não tiveram perda desta propriedade após o ensaio. Já os compósitos sem as fibras apresentaram queda de até 20% do valor de tração ao escoamento.

Figura 39: Resultados de resistência à tração ao escoamento antes e após ensaio de degradação acelerada

Fonte: Próprio autor

O comparativo dos módulos elásticos antes e após o processo de envelhecimento está registrado na Figura 40.

Figura 40: Resultado do módulo elástico antes e após ensaio de degradação acelerada

Fonte: Próprio autor

O módulo dos compósitos teve redução de cerca de 15% após passar pelo envelhecimento acelerado, com exceção da composição OBS-JT que praticamente não apresentou variação antes e após o ensaio.

Na Figura 41, observam-se os resultados de elongação à ruptura obtidos antes e após o envelhecimento. Os valores obtidos após o ensaio são similares para todas as composições. Já o comparativo entre os resultados obtidos antes e após o ensaio indica que os compósitos com JT tiveram elongação reduzida em até 51%, enquanto os compósitos sem o JT apresentaram elongação até 98% menor após o envelhecimento acelerado.

Figura 41: Resultados de elongação à ruptura antes e após ensaio de degradação acelerada

Fonte: Próprio autor

Conclui-se que, após exposição em câmara proposta por Saron (2000), que simula exposição acentuada à temperatura, umidade e radiação UV, os compósitos sofreram degradação e tiveram suas propriedades mecânicas reduzidas, o que, em geral, não é desejado,

pois podem implicar em limitação de aplicações, principalmente as de longo prazo. A propriedade mais afetada com o processo de degradação foi a elongação à ruptura. Uma alternativa seria usar as composições OBS-RC ou OBS-JT-RC, que não possuem o BS incorporado em sua composição, mas possuem o recobrimento feito com BS-solúvel, podendo aliar as propriedades mecânicas do OBS ou OBS-JT com a propriedade antichama do resíduo de vidro.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada para determinação da qualidade da mistura e avaliação das interfaces entre fase contínua e fase dispersa. A Figura 42 apresenta as micrografias das regiões de fratura obtidas após resfriamento criogênico das amostras.

Figura 42: Micrografias MEV da região de fratura dos compósitos

Fonte: Próprio autor

Figura 42: Micrografias MEV da região de fratura dos compósitos (continuação)

Fonte: Próprio autor

Observa-se que as fibras naturais do JT sofreram o processo de descolamento conhecido como *debonding* (Figura 42d) e arrancamento conhecido como *pull-out* (Figuras 42b, 42h e 42j) (BEAUMONT, 1979; W.J. CANTWELL; J. MORTON, 1991), apesar do uso de compatibilizante. Após questionamentos ao fabricante do compatibilizante sobre os resultados obtidos, foi levantada a hipótese que o material usado neste processamento estava fora do prazo de validade e, portanto, pode ter sofrido processo de degradação que afetou seu mecanismo de compatibilização. O anidrido maleico, mecanismo de atuação do compatibilizante usado, tem seu desempenho reduzido ao se degradar, formando o ácido maleico, se exposto ao ar atmosférico (HUANG et al., 2008; LIN et al., 2015). Sanvezzo (2019), que utilizou o mesmo compatibilizante desta pesquisa, confirmou a hipótese de degradação do anidrido maleico. Desta forma, a incompatibilidade entre as fibras, hidrofílicas, e a matriz, hidrofóbica, não é

atenuada, justificando a queda nas propriedades de tração e alongamento nos compósitos com JT discutidas nos itens **4.2.3** e **4.2.4**.

As microesferas que compõe o BS apresentam boa distribuição na matriz polimérica, como pode ser visto nas Figuras 42c e 42i. Já os materiais com aspecto de estrutura regular são observados no formato de aglomerados nas Figuras 42e, 42g e 42j. A falha na dispersão destes materiais pode ter contribuído para a redução das propriedades mecânicas dos compósitos que possuem o BS. Aditivos antichama à base de boro, que são sais inorgânicos, podem causar fraca ligação na interface entre as fibras naturais e a matriz polimérica de compósitos (DONMEZ CAVDAR; MENGELOLLU; KARAKUS, 2015), que pode ter contribuído para a queda das propriedades de tração e alongamento em função do aumento da concentração de BS.

5 CONCLUSÕES

Esta dissertação de mestrado apresentou o estudo do uso de resíduo de borossilicato (BS) com atuação como aditivo retardante de chama em compósitos de PP e fibras de juta.

A caracterização do BS sugere que ele pode ser usado como aditivo retardante de chama, já que possui propriedades térmicas esperadas para esta classe de aditivos. Porém, as temperaturas em que ocorrem estas atividades térmicas de perda de massa e de absorção de calor ocorrem abaixo de 150 °C, portanto, caso o material seja processado acima desta temperatura, perderá, durante o processamento, parte da capacidade de retardância de chama. Este foi o caso encontrado nesta pesquisa que, por ter o PP como matriz polimérica, trabalhou com temperaturas de processamento acima dos 165 °C. Assim, todas as composições em que o BS foi incorporado via processamento (2BS, 5BS, 10BS, 20BS, 2BS-JT, 5BS-JT, 10BS-JT e 20BS-JT) não apresentaram resultados de flamabilidade superiores à referência (0BS).

Já as composições que tiveram adição do BS-solúvel via recobrimento (0BS-RC e 0BS-JT-RC) apresentaram resultados satisfatórios de flamabilidade, com redução da taxa de queima de até 88% se comparado com o PP puro (0BS) e classificação HB, segundo a Norma UL94. Para estes materiais, o mecanismo de atuação do BS-solúvel como um aditivo antichama foi a formação de uma barreira protetora na superfície do polímero, além da liberação de gases não inflamáveis (vapor d'água), ambos reduzindo a disponibilidade de material combustível na zona de queima gasosa e levando à extinção da chama. Além de apresentar melhores propriedades de flamabilidade, tais composições apresentaram também maior elongação à ruptura. Não se observa sinergia entre o uso fibras de juta e do BS para a propriedade de flamabilidade, sendo os resultados similares para as composições com ou sem as fibras naturais.

De forma geral, o uso das fibras naturais aumenta o módulo elástico do compósito, mas reduz as demais propriedades mecânicas e não apresenta tendência sobre a propriedade de flamabilidade. Assim, considerando-se que estas fibras são originadas de um resíduo, poderiam ser usadas para evitar o uso de material virgem. O BS, também originado de um resíduo, poderia ser aplicado para fins de retardância de chama através de recobrimentos ao passar por um processo solubilização em água e filtração, substituindo o uso de outros aditivos de maior custo e possivelmente de maior toxicidade.

O presente trabalho buscou identificar a viabilidade técnica de aplicação do BS como aditivo antichama. O método proposto de incorporação do BS via processamento não apresentou resultados satisfatórios. Correlacionando-se a composição do BS-solúvel com os

dados disponíveis na literatura, optou-se por experimentar o recobrimento dos corpos de prova com este material e os resultados de flamabilidade obtidos foram satisfatórios. Por este motivo, faz parte do Grupo de Pesquisa a continuação deste trabalho, na qual pretende-se incorporar o BS-solúvel à matriz polimérica via processamento e também analisar métodos de recobrimento com o BS.

6 REFERÊNCIAS

3M COMPANY. **3M™ Microspheres Applications Guide** St. Paul, 2015. .

ABIVIDRO. **VIDRO: O RESÍDUO INFINITAMENTE RECICLÁVEL**. Disponível em: <<https://abividro.org.br/2019/02/07/vidro-o-residuo-infinitamente-reciclavel/>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

AKBAY, E.; ALTIOKKA, M. R. Kinetics of Borax Dehydration By Thermal Analysis. **ANADOLU UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY A - Applied Sciences and Engineering**, p. 1–1, 2017.

AMOS, S. E.; YALCIN, B. **HOLLOW GLASS MICROSPHERES FOR PLASTICS, ELASTOMERS, AND ADHESIVES COMPOUNDS**. Waltham, MA: Elsevier Ltd, 2015.

ARAO, Y.; NAKAMURA, S.; TOMITA, Y.; TAKAKUWA, K.; UMEMURA, T.; TANAKA, T. Improvement on fire retardancy of wood flour/polypropylene composites using various fire retardants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 100, n. 1, p. 79–85, 2014.

ASTM. Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index). **Astm D2863-13**, p. 1–14, 2010. Disponível em: <<http://www.astm.org/doiLink.cgi?D618%5Cnpapers3://publication/doi/10.1520/D0618>>.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D1238-10: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. p. 15, 2010.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D638-14: Standard test method for tensile properties of plastics. v. 8, p. 46–58, 2014.

BAJPAI, P. K.; SINGH, I.; MADAAN, J. Comparative studies of mechanical and morphological properties of polylactic acid and polypropylene based natural fiber composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, n. 24, p. 1712–1724, 24 dez. 2012. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0731684412447992>>.

BANSAL, N. P.; DOREMUS, R. H. Handbook of Glass Properties. **Handbook of Glass Properties**, p. 1–680, 1986.

BEAUMONT, P. W. R. FRACTURE MECHANISMS IN FIBROUS COMPOSITES. In: **Fracture Mechanics**. [s.l.] Elsevier, 1979. p. 211–233.

BORYSIK, S.; PAUKSZTA, D.; HELWIG, M. Flammability of wood–polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 12, p. 3339–3343, dez. 2006.

BOUAFIF, H.; KOUBAA, A.; PERRÉ, P.; CLOUTIER, A. Effects of fiber characteristics on the physical and mechanical properties of wood plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 1975–1981, dez. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X0900178X>>.

CANEVAROLO, S.; DE CANDIA, F. Stereoblock polypropylene/isotactic polypropylene blends. I. Phase organization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 54, n. 13, p. 2013–2021, 26 dez. 1994. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.1994.070541303>>.

CHO, K.; LI, F.; CHOI, J. Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends. **Polymer**, v. 40, n. 7, p. 1719–1729, 1999.

CHOUDHURY, A. K. R. **Principles of Textile Finishing**. 1. ed. [s.l.] Woodhead Publishing, 2017.

CLARIVATE ANALYTICS. **Web of Science**. Disponível em: <www.webofscience.com>. Acesso em: 27 fev. 2019.

DEMİREL, B.; YARAŞ, A.; ELÇİÇEK, H. **Crystallization Behavior of PET Materials**. [s.l.: s.n.].

DIKOBÉ, D. G.; LUYT, A. S. Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/wood powder and MAPP/LLDPE/wood powder polymer blend composites. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 11, p. 729–741, 2010.

DONMEZ CAVDAR, A.; MENGELOLLU, F.; KARAKUS, K. Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 60, p. 6–12, 2015.

DUPONT COMPANY. **Using Fusabond® M603 as a coupling agent in wood polymer composites (WPCs)**, 2012. .

ELSABBAGH, A.; ATTIA, T.; RAMZY, A.; STEUERNAGEL, L.; ZIEGMANN, G. Towards selection chart of flame retardants for natural fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 141, n. June 2017, p. 1–8, 2018.

FANGLONG, Z.; QUN, X.; QIANQIAN, F.; RANGTONG, L.; KEJING, L. Influence of nano-silica on flame resistance behavior of intumescent flame retardant cellulosic textiles: Remarkable synergistic effect? **Surface and Coatings Technology**, v. 294, p. 90–94, 2016.

FONOUNI, M.; YEGANI, R. Investigating the Effect of Various Oxidizing Agents on the Surface Functionalization of Microporous Polypropylene Membranes. **Journal of Textiles and Polymers**, v. 4, n. 2, p. 92–100, 2016.

FURUKAWA, T.; SATO, H.; KITA, Y.; MATSUKAWA, K.; YAMAGUCHI, H.; OCHIAI, S.; SIESLER, H. W.; OZAKI, Y. Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends Studied by Raman Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction, and Differential Scanning Calorimetry. **Polymer Journal**, v. 38, n. 11, p. 1127–1136, 2006.

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros**, v. Jan/Mar, p. 23–38, 1998.

GENG, Y.-J.; LIU, Z.-H. Preparation and thermodynamic characterization of $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanomaterials with enhanced flame retardant properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p. 563–568, jun. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775717303060>>.

HERIYANTO; PAHLEVANI, F.; SAHAJWALLA, V. From waste glass to building materials – An innovative sustainable solution for waste glass. **Journal of Cleaner Production**, v. 191, p. 192–206, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.214>>.

HU, Y.; YU, B.; SONG, L. Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials. **Novel fire-retardant coatings**, p. 53–91, 2017.

HUANG, J.; LU, W.; YEH, M.; LIN, C.; TSAI, I. Unusual thermal degradation of maleic anhydride grafted polyethylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, n. 8, p. 1550–1554, ago. 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.21129>>.

IHS MARKIT. **IHS Specialty Chemicals Update Program**. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/chemical-flame-retardants-scup.html>>. Acesso em: 15 mar. 2018.

JEENCHAM, R.; SUPPAKARN, N.; JARUKUMJORN, K. Composites : Part B Effect of flame retardants on flame retardant , mechanical , and thermal properties of sisal fiber / polypropylene composites. **Composites Part B**, v. 56, p. 249–253, 2014.

JIANG, M.; ZHANG, Y.; YU, Y.; ZHANG, Q.; HUANG, B.; CHEN, Z.; CHEN, T.; JIANG, J. Flame retardancy of unsaturated polyester composites with modified ammonium polyphosphate, montmorillonite, and zinc borate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 11, p. 20–22, 2019.

JOG, J. P. Crystallization of Polyethyleneterephthalate. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 35, n. 3, p. 531–553, ago. 1995. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15321799508014598>>.

KADHIM, L. F. Studying The Properties of PP / LDPE polymer blend. **Journal of Babylon University/Engineering Sciences**, v. 25, n. 1, p. 193–201, 2017.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 7, p. 1253–1272, jul. 2009.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. **Polymers on Fire**. [s.l.] Elsevier B.V., 2014.

KIM, J. K.; PAL, K. **Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. v. 32

KIM, N. K.; DUTTA, S.; BHATTACHARYYA, D. A review of fire properties of natural fibre reinforced polymeric composites. **Composites Science and Technology**, v. 162, n. June 2017, p. 64–78, 2018.

LEVY, H. A.; LISENSKY, G. C. Crystal structures of sodium sulfate decahydrate (Glauber's salt) and sodium tetraborate decahydrate (borax). Redetermination by neutron diffraction. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 34, n. 12, p. 3502–3510, 1 dez. 1978. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567740878011504>>.

LIN, J. H.; PAN, Y. J.; LIU, C. F.; HUANG, C. L.; HSIEH, C. T.; CHEN, C. K.; LIN, Z. I.; LOU, C. W. Preparation and compatibility evaluation of polypropylene/high density polyethylene polyblends. **Materials**, v. 8, n. 12, p. 8850–8859, 2015.

MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; SINGH NEGI, Y. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, n. 10, p. 1169–1189, 2009.

MARERI, P.; BASTIDE, S.; BINDA, N.; CRESPI, A. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment. **Composites Science and Technology**, v. 58, n. 5, p. 747–752, jan. 1998. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353897001565>>.

MAROSI, G.; SZOLNOKI, B.; BOCZ, K.; TOLDY, A. Fire-retardant recyclable and biobased polymer composites. **Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials**, p. 117–146, 2016.

MCCRONE, W. C.; DELLY, J. G.; PALENIK, S. J. **McCrone Atlas of Microscopic Particles, an online database**. Disponível em: <<http://www.mccroneatlas.com/>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

NAKANDAKARI, G. E. **Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com resíduo a base de fibra natural de juta sob degradação térmica acelerada**. 2017. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

PASZUN, D.; SPYCHAJ, T. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 4, p. 1373–1383, abr. 1997. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie960563c>>.

PEZRON, E.; LEIBLER, L.; RICARD, A.; LAFUMA, F.; AUDEBERT, R. Complex formation in polymer-ion solution. 1. Polymer concentration effects. **Macromolecules**, v. 22, n. 3, p. 1169–1174, maio 1989. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00193a030>>.

PEZRON, E.; RICARD, A.; LAFUMA, F.; AUDEBERT, R. Reversible gel formation induced by ion complexation. 1. Borax-galactomannan interactions. **Macromolecules**, v. 21, n. 4, p. 1121–1125, jul. 1988. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00182a045>>.

PINFA. **PINFA Flame Retardant Efficacy.** Disponível em: <<http://www.pinfa.eu/index.php/en/flame-retardants/fire-safety>>. Acesso em: 2 abr. 2018.

POLLITT, E. **Automotive Composites.** Disponível em: <<http://www.globalhemp.com/2011/02/automotive-composites.html>>. Acesso em: 4 jun. 2018.

PRICE, C. D. **The Rapra Collection of DSC Thermograms of Semi-crystalline Thermoplastic Materials.** Shawbury, Shrewsbury, Shropshire SY4 4NR, United Kingdom: Rapra Technology, 1997.

QIU, X.; LI, Z.; LI, X.; ZHANG, Z. Flame retardant coatings prepared using layer by layer assembly: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. September 2017, p. 108–122, 2018.

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

REN, Y.; WANG, Y.; WANG, L.; LIU, T. Evaluation of intumescent fire retardants and synergistic agents for use in wood flour/recycled polypropylene composites. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 273–278, 2015.

ROTHON, R.; HORNSBY, P. **Fire Retardant Fillers for Polymers.** [s.l.] Elsevier B.V., 2014.

SALOMÃO, R. **Notas de Aula Materiais Compósitos - Disciplina Ciência dos Materiais I (SCM5757).** [s.l.: s.n.].

SANVEZZO, P. **Reaproveitamento de resíduo industrial à base de fibra natural: fabricação e caracterização de compósitos e avaliação comercial de suas aplicações.** 2019. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2019.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I.; SANCHEZ, E. M. . Construção de um simulador ambiental para envelhecimento acelerado de polímeros. In: Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia Ciência dos Materiais (CBECIMAT), São Pedro, SP. **Anais...** São Pedro, SP: 2000.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais.** 6 Ed. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.

SHAO, G.; WU, X.; KONG, Y.; CUI, S.; SHEN, X.; JIAO, C.; JIAO, J. Thermal shock behavior and infrared radiation property of integrative insulations consisting of MoSi₂/borosilicate glass coating and fibrous ZrO₂ ceramic substrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 270, n. October, p. 154–163, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.008>>.

SHEN, K. K. Review of Recent Advances on the Use of Boron-based Flame Retardants. **Polymer Green Flame Retardants**, p. 367–388, 2014.

SUPPAKARN, N.; JARUKUMJORN, K. Mechanical properties and flammability of sisal/PP composites: Effect of flame retardant type and content. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, n. 7, p. 613–618, 2009.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

TORRES-CARRASCO, M.; PALOMO, J. G.; PUERTAS, F. Sodium silicate solutions from dissolution of glasswastes. Statistical analysis. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 314, p. e014, 2014.

UMEMURA, T.; ARAO, Y.; NAKAMURA, S.; TOMITA, Y.; TANAKA, T. Synergy effects of wood flour and fire retardants in flammability of wood-plastic composites. **Energy Procedia**, v. 56, n. C, p. 48–56, 2014.

VIJAYAKUMAR, S.; RAJAKUMAR, P. R. Infrared Spectral Analysis of Waste Pet Samples. **International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy**, v. 4, p. 58–65, 2015.

W.J. CANTWELL; J. MORTON. The impact resistance of composite materials---a review. **Composites**, v. 22, n. 5, p. 347–362, 1991.

WACLAWSKA, I. Thermal decomposition of borax. **Journal of Thermal Analysis**, v. 43, n. 1, p. 261–269, jan. 1995a. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02635993>>.

WACLAWSKA, I. Glass transition effect of amorphous borates. **Thermochimica Acta**, v. 269–270, n. September 1994, p. 457–464, dez. 1995b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603195025669>>.

WALTER, M. D.; WAJER, M. T.; MARIETTA, M. Overview of Flame Retardants Including Magnesium Hydroxide Basic Fundamentals of Various Flame Retardants. 1998. Disponível em: <<http://magnesiumspecialties.com/wp-content/uploads/MagShield-Overview-of-Flame-Retardants-Including-MgOH2.pdf>>.

WILKIE, C. A.; B, M. **Fire Retardancy of Polymeric Materials**,. 2nd Ed. ed. Boca Raton, FL: Taylor and Francis, 2009.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

ZHANG, Q. hua; CHEN, G. qiang; XING, T. ling. Silk flame retardant finish by ternary silica sol containing boron and nitrogen. **Applied Surface Science**, v. 421, p. 52–60, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.283>>.

ZHANG, Q. hua; GU, J.; CHEN, G. qiang; XING, T. ling. Durable flame retardant finish for silk fabric using boron hybrid silica sol. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 446–453, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.119>>.

ZHANG, Z. X.; ZHANG, J.; LU, B.-X.; XIN, Z. X.; KANG, C. K.; KIM, J. K. Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood–fiber composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 2, p. 150–158, 1 mar. 2012.

APÊNDICE A

Figura A.1: Corpos de prova após ensaio de flamabilidade das composições com BS incorporado, mas sem JT. Da esquerda à direita, as composições 0BS, 2BS, 5BS, 10BS e 20BS.

Fonte: Próprio autor.

Figura A.2: Corpos de prova após ensaio de flamabilidade das composições com BS e JT incorporados. Da esquerda à direita, as composições 0BS-JT, 2BS-JT, 5BS-JT, 10BS-JT e 20BS-JT.

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE A

Figura A.3: Corpos de prova após ensaio de flamabilidade das composições que passaram pelo método de recobrimento. Da esquerda à direita, as composições 0BS-PVA, 0BS-RC e 0BS-JT-RC.

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE B

Tabela B.1: Comparação do teste de flamabilidade em diferentes tempos

	30 s	90 s	120 s
0BS
0BS-PVA
2BS
5BS
10BS
20BS
0BS-RC

APÊNDICE B

Tabela B.2: Comparação do teste de flamabilidade em diferentes tempos (continuação)

	30 s	90 s	120 s
0BS-JT
2BS-JT
5BS-JT
10BS-JT
20BS-JT
0BS-JT-RC