



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Samuel Gouveia Lima Barros

**SÍNTESE DE RETARDANTES DE CHAMA PARA  
CONTROLO DE INCÊNDIOS**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, no ramo de Processos, Ambiente e Energia, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Professor Doutor José Carlos Miranda Góis, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Setembro de 2019





UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Samuel Gouveia Lima Barros

## SÍNTESE DE RETARDANTES DE CHAMA PARA CONTROLO DE INCÊNDIOS

Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

### Orientadores:

Luísa Maria Rocha Durães (Professora Associada do Dep. de Engenharia Química)

José Carlos Miranda Góis ( Professor Auxiliar do Dep. de Engenharia Química)

**Setembro de 2019**



**Instituições de acolhimento:**



Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta



Centro de Estudos sobre Incêndios Florestais - Desenvolvimento da Aerodinâmica Industrial (ADAI)

**Colaborações:**

Centro de Física da Universidade de Coimbra



“Tudo parece impossível até que seja feito.”

Nelson Mandela









## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, quero agradecer aos meus orientadores, à Professora Doutora Luísa Durães e ao Professor Doutor José Carlos Góis por todo o apoio prestado no decorrer deste trabalho e por toda a consolidação e partilha de conhecimentos. Não posso deixar de referir todo o esforço feito pela Professora Doutora Luísa Durães, marcando-me pelo exemplo de profissionalismo.

A toda a equipa de investigadores e colegas de laboratório por toda a ajuda prestada, por todas as dúvidas esclarecidas, em especial à Investigadora Joana Ramos por toda a ajuda e tempo cedido e ao Investigador Rafael Torres e à Investigadora Doutora Andreia Romeiro por todo o acompanhamento e interesse demonstrado.

Quero agradecer também à Professora Doutora Benilde Costa pela disponibilidade em realizar os testes de DRX.

A toda a equipa do Laboratório de Estudos sobre Incêndios Florestais (LEIF, Lousã) pela ajuda em cada uma das fases de avaliação dos retardantes de chama em fogo, desde a montagem à partilha de conhecimentos, em especial à Investigadora Mestre Cláudia Pinto pelo interesse e disponibilidade em esclarecer todas as dúvidas.

Aos meus amigos, a todos aqueles que foram negligenciados por não poder estar com eles, aqueles que foram os meus companheiros de trabalho e aqueles que não deixaram de me apoiar. Agradeço toda a compreensão e paciência, foram imprescindíveis.

Não menos importante, à minha família: à minha mãe, à minha irmã, ao meu pai, aos meus irmãos e, sobretudo, à minha avó, que deu e continua a dar um apoio incondicional para a minha educação, para o meu bem-estar e para a minha formação.

Por fim, agradecer a Deus e à fé a ele associada, que me motiva a trabalhar com propósito e a servir com o melhor que tenho de mim. *Ad maiorem Dei gloriam*



## Resumo

O presente trabalho teve por objetivo desenvolver retardantes de chama (RC) que possam melhorar o desempenho convencional de combate a incêndios florestais. Com base em estudos preliminares acerca de potenciais compostos com este efeito, e após análise dos impactos na saúde e ambiente destes, os retardantes de chama selecionados foram o hidróxido de alumínio e o hidróxido de magnésio (compostos inorgânicos e minerais que se encontram na natureza).

Os retardantes de chama selecionados foram sintetizados através de sol-gel/co-precipitação de forma a obter partículas submicrométricas para maior razão superfície/volume. As concentrações de precursor (nitratos de alumínio ou magnésio) estudadas para cada um dos RC foram: 0,10 M; 0,25 M; 0,50 M; 0,75 M e 1,00 M. Esta técnica permitiu obter um rendimento máximo de 66,7 % (obtida com 0,50 M de precursor) e um mínimo de 12,8% (obtida com 0,10 M de precursor) para o hidróxido de alumínio, e 77,2 % (obtida com 0,10 M de precursor) e 1,7% (obtida com 1,00 M de precursor) para o hidróxido de magnésio. No geral, foram obtidas partículas superiores para o hidróxido de magnésio.

Dado o tempo e os recursos disponíveis, ao longo do trabalho foi feita exclusão de algumas das amostras com base no potencial de aplicação de estudo. A primeira análise realizada foi a análise térmica. No fenômeno de decomposição térmica dos RC obteve-se um calor de degradação máximo nas partículas obtidas a 0,50 M para o hidróxido de alumínio e 1,00 M para o hidróxido de magnésio. Apesar destas serem as amostras com maior potencial, devido ao rendimento muito baixo obtido para a amostra obtida a 1,00 M de magnésio, esta não foi para análise em fogo. Contudo, concluiu-se a caracterização morfológica desta amostra.

Os difratogramas demonstraram que o hidróxido de alumínio é constituído por duas fases,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\beta$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ambas com sistema cristalino monoclinico, sendo que o tamanho do grão é superior na fase  $\beta$  em cerca de 10 vezes para as partículas obtidas a 0,50 M de precursor e cerca de 4 vezes nas partículas obtidas a 1,00 M de precursor. No hidróxido de magnésio obteve-se apenas uma fase (brucite) – sistema cristalino hexagonal, com tamanho de grão de *ca.* 15 nm.

Através de SEM observou-se que o hidróxido de alumínio apresenta partículas arredondadas e agregadas, com uma moda de diâmetros de partícula entre 92 e 103 nm para ambas as partículas obtidas com 0,50 M e 1,00 M de precursor. As partículas de hidróxido de magnésio obtiveram um diâmetro não uniforme, variando entre tamanhos submicrométricos, contudo, mostraram uma morfologia em forma de folhas que lhes permite maximizar a sua área de reação/interação.

Testaram-se em testes de fogo caldas com 5% (m/m) de partículas de hidróxido de alumínio obtido com a concentração de precursor de 0,50 M e 0,6 % (m/m) de partículas de hidróxido de magnésio obtido com a concentração de precursor de 0,10 M. O hidróxido de alumínio foi o que obteve os melhores resultados, permitindo uma redução na velocidade de propagação de 22,8 % (comparados com 15,4 % no hidróxido de magnésio e 10,9 % na água) e um fator de

redução da chama de 36,4 % (comparados com 25,0 % no hidróxido de magnésio e 16,6 % na água). Contudo, numa análise mais detalhada da velocidade de propagação observou-se que o hidróxido de magnésio teve uma maior atenuação na propagação da chama.

Palavras-chave: retardantes de chama; incêndios florestais; sol-gel/co-precipitação; hidróxido de alumínio; hidróxido de magnésio

## Abstract

The present work aimed to develop flame retardants (FR) that can improve the performance of conventional forest fire fighting. Based on preliminary studies on compounds with this effect, after analysing health and environmental impacts, the selected flame retardants selected were aluminium hydroxides and magnesium hydroxides (inorganic and mineral compounds that can be found in nature).

The selected flame retardants were synthesized by sol-gel/ co-precipitation to obtain submicron particles with the highest surface to volume ratio. The following molar concentrations of precursors (aluminium or magnesium nitrates) studied were: 0.10 M; 0.25 M; 0,50 M; 0,75 M and 1,00 M, for each FR. For aluminium hydroxide, this technique achieved a maximum yield of 66.7% (with 0,50 M precursor) and a minimum of 12.8 % (with 0.10 M precursor). For magnesium hydroxide, the maximum yield was of 77.2 % (with 0.10 M precursor) and a minimum of 1.7 % (with 1,00 M precursor). Overall, the obtained magnesium hydroxide particles were larger.

Given the time and resources available, some samples were excluded throughout the work based on the study's application potential. Thermal analysis was the first to be performed. By analysing thermal decomposition phenomena of FR samples, it was observed that the maximum degradation heat occurs for the particles obtained with 0,50 M precursor for aluminium hydroxide and the particles obtained with 1,00 M precursor for magnesium hydroxide. Although the latter is the sample with the most potential, it was not analysed on fire, due to the very low yield obtained with 1,00 M precursor sample of magnesium hydroxide. However, morphological characterization of this sample was completed.

The diffractograms showed that aluminium hydroxide is composed of two phases,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\beta$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , both with a monoclinic crystal system. The grain size is larger in  $\beta$  phase approximately 10 times, for particles obtained with 0,50 M precursor, and by approximately 4 times, for particles obtained with 1,00 M precursor. For magnesium hydroxide particles, only one phase was obtained (brucite) - hexagonal crystalline system, grain size ca. 15 nm.

SEM analysis showed that aluminium hydroxide particles exhibited rounded morphology and aggregates, with a particle diameter pattern between 92 and 113 nm for both 0,50 M and 1,00 M precursor. Magnesium hydroxide particles exhibited a nonuniform diameter that varied between submicron sizes, however, despite their large size, their leaf-shaped morphology allows the reaction/interaction area to be maximized.

The FR were implemented in fire tests, 5% (w/w) was used for aluminium hydroxide obtained with a concentration of 0,50 M precursor, and 0.6% (w/w) for magnesium hydroxide obtained with a concentration of 0,10 M precursor. Aluminium hydroxide was the best performer, allowing a reduction in the rate of spread of 22,8 % (compared with 15,4 % for magnesium hydroxide and 10,9 % for water) and a flame reduction factor of 36,4 % (compared with 25,0

% for magnesium hydroxide and 16.6 % for water). However, a more detailed analysis of the rate of spread revealed that magnesium hydroxide had a greater attenuation effect on flame propagation.

Keywords: flame retardants; forest fires; sol-gel/co-precipitation; aluminium hydroxide; magnesium hydroxide



## Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
Abstract.....	v
Índice de Tabelas .....	ix
Índice de Figuras .....	xi
Nomenclatura.....	xiii
1. Introdução.....	1
2. Fundamentos teóricos .....	3
2.1. Evolução e classificação dos retardantes de chama.....	3
2.2. Modos de atuação dos RC .....	5
2.3. Retardantes de chama inorgânicos: considerações sobre os efeitos na saúde humana no ambiente .....	6
2.4. Retardantes de chama em estudo .....	8
2.4.1. Hidratos de metal: hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio.....	8
2.4.1. Mercado dos hidratos de metais em estudo .....	9
2.5. Estado de arte da síntese de partículas de hidróxido de alumínio e de hidróxido de magnésio.....	10
2.5.1. Hidróxido de alumínio.....	10
2.5.2. Hidróxido de magnésio.....	11
2.6. Método sol-gel / co-precipitação de hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio..	12
2.7. Ensaio laboratoriais para testar a influência de RC no combate a incêndios florestais .....	14
2.7.1. Principais preocupações e cuidados na aplicação dos RC atualmente comercializados .....	17
3. Materiais e Métodos .....	19
3.1. Síntese de hidróxido de alumínio e de hidróxido de magnésio .....	19
3.1.1. Reagentes.....	19
3.1.2. Materiais .....	19
3.1.3. Procedimento experimental .....	19

3.2.	Caraterização dos retardantes de chama.....	20
3.2.1.	Caraterização granulométrica por dispersão laser .....	20
3.2.2.	Análise Térmica Simultânea, TGA/DSC .....	21
3.2.3.	Análise estrutural por Difração de Raios-X (DRX).....	21
3.2.4.	Microscopia eletrónica de varrimento, SEM .....	21
3.2.5.	Testes de Extinção de Chama .....	22
4.	Resultados e Discussão .....	25
4.1.	Aspetos relevantes da síntese .....	25
4.2.	Análise térmica dos RC.....	28
4.3.	Fases constituintes dos RC .....	32
4.4.	Morfologia dos pós sintetizados .....	33
4.5.	Desempenho dos RC selecionados em testes laboratoriais de incêndio .....	37
4.5.1.	Aspetos relevantes dos ensaios laboratoriais dos RC na atenuação da frente de chamas	37
4.5.2.	Avaliação dos parâmetros .....	43
5.	Conclusões e Trabalhos Futuros .....	45
6.	Referências.....	49
7.	Anexos .....	57

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Modos de atuação físicos e químicos dos RC. Adaptado de Beard & Angeler (2010). .....	5
<b>Tabela 2</b> – Efeitos dos RC inorgânicos no ambiente e nos ecossistemas. Adaptado de EPA, (2014) .....	7
<b>Tabela 3</b> – Cargas típicas aplicadas de RC.....	7
<b>Tabela 4</b> – Reações de decomposição térmica para o hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio.....	8
<b>Tabela 5</b> – Aplicações convencionais em polímeros dos hidratos de metal em estudo. Adaptado de EPA (2014). .....	9
<b>Tabela 6</b> – Tipos de sínteses comuns na produção de hidróxido de magnésio.....	11
<b>Tabela 7</b> – Complexos de coordenação formados de acordo com o número $n$ de moléculas de água que interagiram com o ião metálico.....	13
<b>Tabela 8</b> – Classificação dos produtos retardantes e supressores no combate a incêndios e suas características principais. Adaptado de USDA Forest Service (WFCS), (2019) .....	15
<b>Tabela 9</b> – Parâmetros mais utilizados na avaliação dos RC através de ensaios laboratoriais. Equações adaptadas de Àgueda <i>et al.</i> 2011.....	17
<b>Tabela 10</b> – Reagentes utilizados na síntese dos RC em estudo.....	19
<b>Tabela 11</b> – Estabilidade de uma solução coloidal de acordo com o valor do potencial-zeta. Adaptado de Bhattacharjee (2016). .....	20
<b>Tabela 12</b> – Rendimento obtido para cada uma das sínteses efetuadas.....	26
<b>Tabela 13</b> – Gamas das modas observadas na distribuição granulométrica das partículas desenvolvidas .....	28
<b>Tabela 14</b> – Potencial-zeta médio para cada uma das amostras sintetizadas. ....	28
<b>Tabela 15</b> – Compilação dos resultados obtidos no TGA/DSC para as amostras de hidróxido de alumínio. ....	30
<b>Tabela 16</b> – Compilação dos resultados obtidos no TGA/DSC para as amostras de hidróxido de magnésio. ....	30
<b>Tabela 17</b> – Percentagem mássica residual para cada amostra em estudo .....	31
<b>Tabela 18</b> – Parâmetros da rede cristalina obtida para cada amostra estudada por DRX. ....	33
<b>Tabela 19</b> – Resultados obtidos dos tempos cumulativos para os ensaios de fogo com RC...37	
<b>Tabela 20</b> – Teor de humidade da palha que não ardeu após cada ensaio realizado.....	41
<b>Tabela 21</b> – Temperaturas máximas e mínimas observadas para cada tipo de ensaio. ....	42

<b>Tabela 22</b> – Parâmetros relacionados com a avaliação do fator de redução da chama.....	43
<b>Tabela 23</b> – Volume de hidróxido de amónio gasto por síntese .....	57
<b>Tabela 24</b> – Distribuição de tamanhos por DLS para as partículas de hidróxido de alumínio. .....	58
<b>Tabela 25</b> – Distribuição de tamanhos por DLS nas partículas de hidróxido de magnésio....	59

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> – Tabela Periódica dos Retardantes de Chama, retirado e adaptado de Morgan & Wilkie, (2014).....	4
<b>Figura 2</b> – Ilustração dos modos de atuação químicos e físicos dos RC. Adaptado de Sauerwein (2014) .....	5
<b>Figura 3</b> – Representação dos domínios <i>aquo</i> , <i>hydroxo</i> e <i>oxo</i> de catiões metálicos com diversas cargas em função do pH. Adaptado de Brinker & Scherer (1990).....	14
<b>Figura 4</b> – Dimensionamento dos ensaios.....	22
<b>Figura 5</b> – Esquema geral de montagem dos equipamentos utilizados nos ensaios.....	23
<b>Figura 6</b> – Tamanho médio das partículas sintetizadas.....	26
<b>Figura 7</b> – Curva de distribuição granulométrica trimodal típica de partículas de hidróxido de magnésio obtidas com 0,10 M de precursor. ....	27
<b>Figura 8</b> – Perfis de perda de massa para (a) hidróxido de alumínio e para (b) hidróxido de magnésio, e (a1) e (b1) respectivos perfis de fluxo de calor.....	29
<b>Figura 9</b> – Difractogramas das estruturas cristalinas presentes nas partículas de hidróxido de alumínio obtidas com as concentrações de precursor: a) 0,50 M e b) 1,00 M. ....	32
<b>Figura 10</b> – Difractogramas das estruturas cristalinas presentes nas partículas de hidróxido de magnésio obtidas com as concentrações de precursor: a) 0,10 M e b) 1,00 M. ....	32
<b>Figura 11</b> – Imagens de SEM das partículas de hidróxido de alumínio obtidas com as concentrações de precursor de: a) 0,50 M e b) 1,00 M; e (a1) (b1) respectivas distribuições de tamanho das partículas.....	34
<b>Figura 12</b> – Imagem obtida com uma ampliação de 50000x para a amostra a) hidróxido de alumínio obtido com uma concentração de 1,00 M de precursor e b) respectiva distribuição de diâmetros de partícula.....	35
<b>Figura 13</b> – Imagens de SEM das partículas de hidróxido de magnésio obtidas com as concentrações de precursor de: a) 0,10 M e b) 1,00 M; e (a1) (b1) respectivas distribuições de tamanho das partículas.....	36
<b>Figura 14</b> – Imagem obtida com uma ampliação de imagem de 50000x para as partículas de hidróxido de magnésio obtidas com 0,10 M de precursor.....	36
<b>Figura 15</b> – Perfis de velocidade média de propagação ao longo da distância percorrida pela frente da chama.....	38
<b>Figura 16</b> – Fotografias da propagação de chama aos (a) 25 cm, (b) 50 cm e (c) 100 cm, relativas ao primeiro ensaio tratado com 5% (m/m) de hidróxido de alumínio. Na primeira linha	

de fotografias são apresentadas imagens laterais, na segunda linha imagens frontais em plataforma e na terceira as imagens térmicas obtidas por câmara de infravermelhos. .... 39

**Figura 17** – Gráfico de barras da velocidade de propagação na zona de interesse. .... 40

**Figura 18** – Relação observada entre a velocidade de propagação de chama e a humidade obtida para cada ensaio realizado..... 42

**Figura 19** – Registo das alturas médias da chama nos ensaios respetivos do hidróxido de alumínio ..... 43

## Nomenclatura

ANPC	Autoridade Nacional da Proteção Civil
CAGR	Taxa de crescimento anual composta ( <i>Compound Annual Growth Rate</i> )
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
DSC	<i>Differential scanning calorimeter</i>
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
EVA	Etileno Acetato de Vinilo ( <i>Ethylene Vinyl Acetate</i> )
ICL	<i>Israel Chemicals</i>
INCF	Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas
ICS	<i>Integrated Chemical Specialities</i>
NIEHS	<i>National Institute of Environmental Health Sciences</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PA	Poliamidas
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
RC	Retardante(s) de chama
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
TG	Termogravimetria
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
WFCS	<i>Wildland Fire Chemical Systems</i>





## 1. Introdução

No passado ano de 2017, Portugal ficou marcado por uma sequência de incêndios, destacando-se o incêndio conhecido como a “tragédia em Pedrogão Grande”, assim designado pelos meios de comunicação nacional, e os incêndios ocorridos em Outubro do mesmo ano, marcado por aquele que seria o “pior dia do ano em matéria número de incêndios”, afirmado por Patrícia Gaspar, comandante da Autoridade Nacional da Proteção Civil (ANPC) (Público, 2017). De acordo com o Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (ICNF), entre 1 de janeiro e 30 de outubro de 2017 arderam cerca de 442 mil hectares, que correspondem a um aumento de 428% em área ardida, quando comparado com o histórico de incêndios desde o ano de 2007, em igual período (ICNF, 2017).

Esta sucessão de eventos, devido às proporções que tomaram, levaram a uma forte sensibilização de toda a população e estruturas de comando e capacitação, desde a Proteção Civil aos centros de investigação científica, para ajudar na prevenção e combate aos incêndios. Neste sentido, foram várias as recomendações feitas para a prevenção de incêndios, dando destaque ao relatório coordenado pelo Professor Doutor Domingos Xavier Viegas, “Análise dos Incêndios Florestais ocorridos a 15 de outubro de 2017” (Viegas, 2017), o qual divide as recomendações em termos da ação do sistema operacional, da proteção das populações e noutros elementos expostos ao fogo, como indústrias.

Para esta investigação, tem especial relevância as várias recomendações no sentido de uso do uso de caldas retardantes no combate aos incêndios. De facto, existem diretrizes concordantes de profissionais relevantes na área de Incêndios Florestais, como do Professor Doutor Domingos Xavier Viegas e do presidente da Liga dos Bombeiros Portugueses, Jaime Marta Soares, que defendem a ideia de que as caldas retardantes deveriam ser utilizadas em determinados tipos de incêndio devido ao aumento da eficácia no combate a estes (Segurança Online, 2014).

São já várias as aplicações dos retardantes de chama, por exemplo em revestimentos de materiais que possam apresentar riscos de incendiar, assim, evita-se a sua ignição ou a propagação de chama, numa perspetiva passiva. Contudo, a presente investigação pretende contribuir com uma perspetiva ativa no combate a incêndios, com a consciência que os compostos desenvolvidos poderão ter impacto no ecossistema.

Assim, o objetivo desta investigação centra-se na síntese, através do método sol-gel/co-precipitação, de retardantes de chama que melhorem o desempenho convencional do combate a incêndios. Consideram-se como casos de estudo o hidróxido de alumínio e o hidróxido de magnésio, por serem compostos inorgânicos que aliam às suas potencialidades de retardância de chama um impacte baixo em várias vertentes, sejam na saúde humana, nos sistemas aquáticos ou no ambiente, em geral. Outro dos grandes objetivos passa por fazer um estudo das propriedades físico-químicas e térmicas bem como o seu potencial no terreno, através de testes de caracterização do desempenho do fogo.



## 2. Fundamentos teóricos

Este estudo pretende apresentar novas abordagens de síntese de retardantes de chama para aplicação em incêndios florestais. De forma a entender os fundamentos que serviram de base a este trabalho, neste capítulo introduz-se o conceito de retardantes de chama e descrevem-se as suas formas de aplicação, desde a aplicação melhor documentada, ou seja, quando utilizados enquanto compósitos em polímeros, à perspectiva de ataque a incêndios florestais.

Como a sua aplicação no controlo de incêndios é direta no ambiente, é de extrema relevância abordar os possíveis impactes na saúde e no ambiente ligados aos retardantes de chama, em especial, os impactes relacionados com as partículas dos compostos sintetizados neste trabalho, através do método sol-gel/co-precipitação: o hidróxido de alumínio e o hidróxido de magnésio.

No final do capítulo, é discutido o modo de atuação a adotar no ataque a incêndios.

### 2.1. Evolução e classificação dos retardantes de chama

Os retardantes de chama (RC) não são propriamente uma invenção, uma vez que se usam muitos compostos já existentes. Aliás, a primeira patente relacionada com esta função terá sido registada no século XVIII, e mostra como alguns compostos químicos ajudam na manipulação das propriedades do fogo, nomeadamente, na inibição da ignição e no controlo da propagação da chama (Hirschler, 2014; Wyld, 1735).

Dentro dos RC e de acordo com a sua natureza e composição química, estes podem ser divididos em subclasses: os halogenados, os inorgânicos, os de azoto e os de fósforo. Há ainda a classe de intumescentes, que não é baseada na composição química, mas considerando o papel protetor que os RC oferecem à chama, formando usualmente uma camada isoladora que é resistente ao calor (flameretardants-online, n.d.; Beard & Angeler, 2010). Na Figura 1 encontra-se uma tabela periódica onde se encontram assinalados os elementos químicos usados como RC, elucidando acerca da natureza química e dos seus efeitos de retardância de chama principais (consultar também Tabela 1). Os elementos que não se encontram coloridos não apresentam efeito de retardância ou ainda não há informação suficiente para ser referido.

Os RC pertencentes ao grupo dos halogenados têm sido largamente aplicados na indústria dos polímeros enquanto compósitos, no entanto, nas últimas décadas têm-se discutido as repercussões para a saúde e para o ambiente que estes apresentam. Surgem, então, diretrizes para a produção de tecnologia RC com compostos não-halogenados. Com isto, vários compostos halogenados com propriedades de retardância de chama foram descontinuados, devido à sua alta toxicidade (Innes & Innes, 2012).

Dentro dos não-halogenados, os RC inorgânicos têm atraído muita atenção, nomeadamente os hidróxidos de metais, sendo a categoria mais vendida mundialmente para aplicações poliméricas. Devido ao seu baixo custo, à sua baixa toxicidade e à corrosividade reduzida que

## 2. Fundamentos teóricos

The figure shows a periodic table of elements, with a legend and a detailed view of the copper (Cu) element. The legend indicates oxidation states: +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8, +9, +10, +11, +12, +13, +14, +15, +16, +17, +18, +19, +20, +21, +22, +23, +24, +25, +26, +27, +28, +29, +30, +31, +32, +33, +34, +35, +36, +37, +38, +39, +40, +41, +42, +43, +44, +45, +46, +47, +48, +49, +50, +51, +52, +53, +54, +55, +56, +57, +58, +59, +60, +61, +62, +63, +64, +65, +66, +67, +68, +69, +70, +71, +72, +73, +74, +75, +76, +77, +78, +79, +80, +81, +82, +83, +84, +85, +86, +87, +88, +89, +90, +91, +92, +93, +94, +95, +96, +97, +98, +99, +100, +101, +102, +103, +104, +105, +106, +107, +108, +109, +110, +111, +112, +113, +114, +115, +116, +117, +118, +119, +120, +121, +122, +123, +124, +125, +126, +127, +128, +129, +130, +131, +132, +133, +134, +135, +136, +137, +138, +139, +140, +141, +142, +143, +144, +145, +146, +147, +148, +149, +150, +151, +152, +153, +154, +155, +156, +157, +158, +159, +160, +161, +162, +163, +164, +165, +166, +167, +168, +169, +170, +171, +172, +173, +174, +175, +176, +177, +178, +179, +180, +181, +182, +183, +184, +185, +186, +187, +188, +189, +190, +191, +192, +193, +194, +195, +196, +197, +198, +199, +200, +201, +202, +203, +204, +205, +206, +207, +208, +209, +210, +211, +212, +213, +214, +215, +216, +217, +218, +219, +220, +221, +222, +223, +224, +225, +226, +227, +228, +229, +230, +231, +232, +233, +234, +235, +236, +237, +238, +239, +240, +241, +242, +243, +244, +245, +246, +247, +248, +249, +250, +251, +252, +253, +254, +255, +256, +257, +258, +259, +260, +261, +262, +263, +264, +265, +266, +267, +268, +269, +270, +271, +272, +273, +274, +275, +276, +277, +278, +279, +280, +281, +282, +283, +284, +285, +286, +287, +288, +289, +290, +291, +292, +293, +294, +295, +296, +297, +298, +299, +300, +301, +302, +303, +304, +305, +306, +307, +308, +309, +310, +311, +312, +313, +314, +315, +316, +317, +318, +319, +320, +321, +322, +323, +324, +325, +326, +327, +328, +329, +330, +331, +332, +333, +334, +335, +336, +337, +338, +339, +340, +341, +342, +343, +344, +345, +346, +347, +348, +349, +350, +351, +352, +353, +354, +355, +356, +357, +358, +359, +360, +361, +362, +363, +364, +365, +366, +367, +368, +369, +370, +371, +372, +373, +374, +375, +376, +377, +378, +379, +380, +381, +382, +383, +384, +385, +386, +387, +388, +389, +390, +391, +392, +393, +394, +395, +396, +397, +398, +399, +400, +401, +402, +403, +404, +405, +406, +407, +408, +409, +410, +411, +412, +413, +414, +415, +416, +417, +418, +419, +420, +421, +422, +423, +424, +425, +426, +427, +428, +429, +430, +431, +432, +433, +434, +435, +436, +437, +438, +439, +440, +441, +442, +443, +444, +445, +446, +447, +448, +449, +450, +451, +452, +453, +454, +455, +456, +457, +458, +459, +460, +461, +462, +463, +464, +465, +466, +467, +468, +469, +470, +471, +472, +473, +474, +475, +476, +477, +478, +479, +480, +481, +482, +483, +484, +485, +486, +487, +488, +489, +490, +491, +492, +493, +494, +495, +496, +497, +498, +499, +500, +501, +502, +503, +504, +505, +506, +507, +508, +509, +510, +511, +512, +513, +514, +515, +516, +517, +518, +519, +520, +521, +522, +523, +524, +525, +526, +527, +528, +529, +530, +531, +532, +533, +534, +535, +536, +537, +538, +539, +540, +541, +542, +543, +544, +545, +546, +547, +548, +549, +550, +551, +552, +553, +554, +555, +556, +557, +558, +559, +560, +561, +562, +563, +564, +565, +566, +567, +568, +569, +570, +571, +572, +573, +574, +575, +576, +577, +578, +579, +580, +581, +582, +583, +584, +585, +586, +587, +588, +589, +590, +591, +592, +593, +594, +595, +596, +597, +598, +599, +600, +601, +602, +603, +604, +605, +606, +607, +608, +609, +610, +611, +612, +613, +614, +615, +616, +617, +618, +619, +620, +621, +622, +623, +624, +625, +626, +627, +628, +629, +630, +631, +632, +633, +634, +635, +636, +637, +638, +639, +640, +641, +642, +643, +644, +645, +646, +647, +648, +649, +650, +651, +652, +653, +654, +655, +656, +657, +658, +659, +660, +661, +662, +663, +664, +665, +666, +667, +668, +669, +670, +671, +672, +673, +674, +675, +676, +677, +678, +679, +680, +681, +682, +683, +684, +685, +686, +687, +688, +689, +690, +691, +692, +693, +694, +695, +696, +697, +698, +699, +700, +701, +702, +703, +704, +705, +706, +707, +708, +709, +710, +711, +712, +713, +714, +715, +716, +717, +718, +719, +720, +721, +722, +723, +724, +725, +726, +727, +728, +729, +730, +731, +732, +733, +734, +735, +736, +737, +738, +739, +740, +741, +742, +743, +744, +745, +746, +747, +748, +749, +750, +751, +752, +753, +754, +755, +756, +757, +758, +759, +760, +761, +762, +763, +764, +765, +766, +767, +768, +769, +770, +771, +772, +773, +774, +775, +776, +777, +778, +779, +780, +781, +782, +783, +784, +785, +786, +787, +788, +789, +790, +791, +792, +793, +794, +795, +796, +797, +798, +799, +800, +801, +802, +803, +804, +805, +806, +807, +808, +809, +810, +811, +812, +813, +814, +815, +816, +817, +818, +819, +820, +821, +822, +823, +824, +825, +826, +827, +828, +829, +830, +831, +832, +833, +834, +835, +836, +837, +838, +839, +840, +841, +842, +843, +844, +845, +846, +847, +848, +849, +850, +851, +852, +853, +854, +855, +856, +857, +858, +859, +860, +861, +862, +863, +864, +865, +866, +867, +868, +869, +870, +871, +872, +873, +874, +875, +876, +877, +878, +879, +880, +881, +882, +883, +884, +885, +886, +887, +888, +889, +890, +891, +892, +893, +894, +895, +896, +897, +898, +899, +900, +901, +902, +903, +904, +905, +906, +907, +908, +909, +910, +911, +912, +913, +914, +915, +916, +917, +918, +919, +920, +921, +922, +923, +924, +925, +926, +927, +928, +929, +930, +931, +932, +933, +934, +935, +936, +937, +938, +939, +940, +941, +942, +943, +944, +945, +946, +947, +948, +949, +950, +951, +952, +953, +954, +955, +956, +957, +958, +959, +960, +961, +962, +963, +964, +965, +966, +967, +968, +969, +970, +971, +972, +973, +974, +975, +976, +977, +978, +979, +980, +981, +982, +983, +984, +985, +986, +987, +988, +989, +990, +991, +992, +993, +994, +995, +996, +997, +998, +999, +1000.

Legend:  
 - Fase Gasosa (Yellow)  
 - Arrefecimento endotérmico (Blue)  
 - Fase Condensada (Pink)

Example element: Copper (Cu)  
 atomic # → 29  
 atomic symbol → Cu  
 English element name → copper  
 oxidation states → +1, +2  
 atomic mass (rounded) → 63.546

Figura 1 – Tabela Periódica dos Retardantes de Chama, retirado e adaptado de Morgan & Wilkie, (2014).

apresentam nas suas aplicações, são ainda bons candidatos para aplicação direta em chama (Elbasuney, 2017). No caso da aplicação no combate a incêndios, o azoto e o fósforo têm sido os elementos de eleição, nomeadamente na forma de fosfato de amónio, que é a base dos produtos RC usados para estes fins que já se encontram disponíveis no mercado, sendo para já, considerado o produto “mais seguro, mais eficaz e mais amigo do ambiente” (phos-chek, n.d.).

O *National Institute of Standards and Technology* (NIST) comparou materiais de base polimérica com e sem adição de RC, verificando que a utilização dos mesmos, reduz a taxa de libertação de calor em quatro vezes e a toxicidade do fumo em três vezes (Hirschler M. M., 2013).

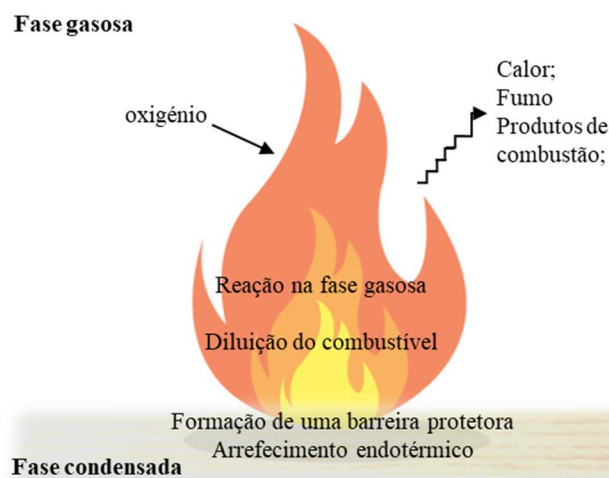
Um dos principais desafios da utilização de RC em chama no solo está nas dificuldades de transporte que existem e em ter sistemas eficazes de armazenamento e aplicação dos RC, merecendo especial atenção a corrosão que os sais que compõe os RC podem oferecer a estes sistemas. Se assim não fosse, seria mais favorável um ataque mais controlado ao invés de meios aéreos. Para reduzir graus de liberdade, têm vindo a ser desenvolvidos RC como aditivos em água desde os anos 30, dado que a água é o agente mais utilizado em incêndios por excelência, combinando assim, os efeitos de extinção de chamas por arrefecimento com os efeitos aliados aos RC utilizados, seja na redução da intensidade do fogo, na propagação ou até na densidade e toxicidade do fumo produzido (Giménez *et al.*, 2004). Este último fator, inalação de fumos, é uma das causas frequentes de mortes em incêndios.

## 2.2. Modos de atuação dos RC

De acordo com o modo de atuação, os RC podem ser distinguidos pelos seus efeitos: químicos e físicos. Os efeitos químicos têm por base reações químicas, na fase gasosa ou na fase condensada, enquanto que os efeitos físicos têm por base processos de arrefecimento, inibição de oxigênio devido há existência de uma camada de material, ou por diluição. Para cada um destes efeitos, o objetivo é comum, inibir a combustão. Geralmente, os efeitos químicos são mais eficientes que os físicos (Beard & Angeler, 2010). Para melhor compreensão, na Tabela 1 é apresentado o significado de cada um destes efeitos, físicos e químicos, acompanhado de uma ilustração na Figura 2.

**Tabela 1** – Modos de atuação físicos e químicos dos RC. Adaptado de Beard & Angeler (2010).

Efeitos físicos	Efeitos químicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Arrefecimento</b> – provocado pelo efeito endotérmico do RC na sua degradação térmica, resultando na libertação de água, a qual provoca uma diminuição de temperatura que torna a combustão não viável;</li> <li>• <b>Formação de uma barreira protetora</b> – a barreira (gasosa ou sólida) inibe a passagem do calor e do comburente que alimentam a chama;</li> <li>• <b>Diluição</b> – provocada através da libertação de gases não combustíveis (<i>i.e.</i>, vapor de água), que diluem o combustível, seja na fase gasosa ou sólida.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Reação na fase gasosa</b> – o RC interage com os radicais formados na fase gasosa, reduzindo os gases inflamáveis e inibindo a combustão;</li> <li>• <b>Reação na fase condensada</b> – ocorre degradação térmica do RC, formando uma barreira protetora (ver efeitos físicos).</li> </ul>



**Figura 2** – Ilustração dos modos de atuação químicos e físicos dos RC. Adaptado de Sauerwein (2014)

## 2. Fundamentos teóricos

### 2.3. Retardantes de chama inorgânicos: considerações sobre os efeitos na saúde humana no ambiente

A avaliação de impacto ambiental da composição utilizada para aplicação no combate aos incêndios é uma premissa essencial, na medida em que esta irá definir se a formulação desenvolvida poderá representar perigo para a saúde humana ou para os ecossistemas, e consequentemente, a viabilidade e segurança enquanto produto. São já várias as entidades que reportaram utilizações indevidas dos RC, como é o caso do *National Institute of Environmental Health Sciences* (NIEHS), que defende que é preocupante a persistência e a bioacumulação destes no ambiente, levando a que várias entidades e governos retirassem alguns desses produtos do mercado (NIEHS, 2016). Casos anteriores foram reportados revelando que a utilização de RC desconsiderava eventuais efeitos no ambiente, uma vez que os seus compostos ativos eram, na sua maioria, ingredientes que entram na composição de fertilizantes agrícolas. Contudo, tal como concluído pelo NIEHS, o problema não está na baixa toxicidade do produto, mas está na persistência e na bioacumulação que estes apresentam no ambiente quando utilizados em larga escala. (Giménez *et al.*, 2004).

De forma a aprofundar mais a questão, a *United States Environmental Protection Agency* (EPA) elaborou um relatório acerca da perigosidade associada aos RC, onde reporta numa escala de perigosidade os seus impactos, desde MB – muito baixa, M - média a MA – muito alta, considerando a saúde humana, a toxicidade aquática e o meio ambiente. Na Tabela 2 resumem-se os dados desse relatório relativamente aos RC inorgânicos, que são o tipo estudado neste trabalho.

Da Tabela 2, verifica-se que a persistência no ambiente é transversal a todos os RC inorgânicos, comprovando as preocupações apresentadas pelo NIEHS. Ao considerarmos como critério de escolha o potencial de aplicação em segurança como sendo aquele que tem um maior número de índices baixos (MB ou B - baixos), o polifosfato de amónio aparenta ser o melhor, seguido do hidróxido de magnésio e do dióxido de silício. Em oposição, com o menor número de índices baixos, encontramos o trióxido de antiamónio e o borato de zinco, pelo que não apresentam um bom potencial de aplicação em segurança.

É relevante acrescentar que estudos dos efeitos dos RC em organismos aquáticos demonstraram que a toxicidade dos RC com catião amónio na sua composição levou a uma alta mortalidade de peixes. Apesar do polifosfato de amónio ser um sal não tóxico, o ião existe em equilíbrio com a sua base conjugada, a amónia, variando a sua concentração conforme as condições de pH e temperatura. Não sendo possível fazer o controlo rigoroso destes parâmetros em aplicação direta em chamas, estes RC requerem extrema precaução – *vd.* secção 2.7.1. (Emerson *et al.*, 1975; Giménez *et al.*, 2004).

Para não comprometer a segurança das pessoas e dos ecossistemas, os valores típicos recomendados de carga de RC em compósitos poliméricos variam entre os 5 e os 20%, contudo,

os valores de cargas mais utilizadas são apresentadas na Tabela 3, sendo necessária uma maior carga, variando conforme o tipo de polímero a ser utilizado (EPA, 2014).

**Tabela 2** – Efeitos dos RC inorgânicos no ambiente e nos ecossistemas. Adaptado de EPA, (2014)

RC inorgânicos	Efeitos na Saúde Humana										Toxicidade Aquática		Ambiente	
	Toxicidade Aguda	Carcinogenicidade	Genotoxicidade	Reprodutividade	Desenvolvimento	Neurológicos	Dose Repetida	Sensibilidade na pele	Irritação nos olhos	Irritação Dérmica	Aguda	Crônico	Persistência	Bioacumulação
dietilfosfinato de alumínio	B	B	B	B	M	M	M	B	B	MB	M	M	A	B
<b>hidróxido de alumínio</b>	B	B	B	B	B	M	M	B	MB	MB	M	M	A	B
polifosfato de amônio	B	B	B	B	B	B	B	B	MB	B	B	B	MA	B
trióxido de antimônio	B	M	M	M	B	B	A	B	B	M	A	M	A	B
<b>hidróxido de magnésio</b>	B	B	B	B	B	B	B	B	M	B	B	B	A	B
fósforo vermelho	B	B	M	B	B	B	B	B	M	M	B	B	A	B
borato de zinco	B	B	A	M	M	A	B	B	B	B	A	A	A	B
dióxido de silício	B	B	B	B	B	B	A	B	B	MB	B	B	A	B

Relativamente à Tabela 3, verifica-se que os RC que permitem de uma maior carga são os RC minerais, nomeadamente o hidróxido de alumínio e o hidróxido de magnésio.

**Tabela 3** – Cargas típicas aplicadas de RC.

Retardante de chamas	Carga (m/m %)
À base de bromo	2 – 25
<b>Hidróxido de alumínio</b>	13- 60
<b>Hidróxido de magnésio</b>	53 – 60
Clorofosfatos	9 – 10
Organofosforados	5 - 30

Já para os RC utilizados em incêndios florestais, a carga ronda os 10% da composição das caldas, reservando 85% para a água e o restante para outros compostos, como corantes, espessantes, inibidores de corrosão e estabilizadores (USDA Forest Service, 2007).

A abordagem nesta investigação pretende usar compostos/elementos que apresentem baixa toxicidade para a saúde humana e para o meio ambiente, que existam em abundância no meio envolvente, assim como a sua aplicação seja o mais diluída possível para que não interfira

## 2. Fundamentos teóricos

significativamente com a dinâmica do solo e meio aquático. Assim, juntando-lhe fatores como disponibilidade, custo e facilidade de produção, na Tabela 2 e 3 encontram-se realçados os RC em estudo, apesar das suas elevadas cargas típicas aplicadas em materiais poliméricos.

### 2.4. Retardantes de chama em estudo

Os compostos a ser considerados como RC para estudo nesta dissertação serão o hidróxido de alumínio e o hidróxido de magnésio, ambos pertencentes à classe dos hidratos de metais (*vd.* secção 2.4.1.).

#### 2.4.1. Hidratos de metal: hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio

Recordando a Tabela 1 e a Figura 2, o magnésio e o alumínio, apesar de não pertencerem à mesma família de metais, possuem a mesma forma de atuação enquanto RC; ambos têm como mecanismo predominante o arrefecimento endotérmico. Usualmente, ambos podem ser encontrados na literatura como hidratos de metal (Sauerwein, 2014).

Enquanto hidratos de metal, possuem os dois modos de atuação, físico e químico. O modo de atuação dá-se simultaneamente nas fases condensada e gasosa. Na fase condensada, o aumento da temperatura provocado pelas chamas dá início ao processo de decomposição endotérmica destes compostos (atuação química, Tabela 4), que arrefece o combustível (atuação física) e em que são libertadas moléculas de água para a fase gasosa, responsáveis pela diluição do combustível (atuação física). Por outro lado, ao desidratar, o RC forma um óxido de metal que se deposita na zona de aplicação, que por sua vez, cria uma barreira que não arde (atuação física), impedindo o fornecimento do comburente e reduzindo o fumo libertado (Innes & Innes, 2002).

**Tabela 4** – Reações de decomposição térmica para o hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio.

Hidróxido de alumínio	Hidróxido de magnésio
$2 \text{Al(OH)}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (Equação 1)	$\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (Equação 2)
Desencadeada a 230 °C, absorve uma quantidade de calor específico equivalente a 1200 kJ/kg (Morgan & Wilkie, 2014).	Desencadeada a 330 °C, absorve uma quantidade de calor específico equivalente a 1400 kJ/kg (Sauerwein, 2014).

Comparando a quantidade de calor específico que cada um dos hidratos de metal absorve na sua decomposição térmica, Tabela 4, o hidróxido de magnésio tem vantagem sobre o hidróxido de alumínio, uma vez que consegue absorver uma maior quantidade de calor para uma mesma massa de RC. A temperatura de decomposição não é um fator limitante para nenhum dos compostos, dado que a temperatura de chama de um incêndio florestal facilmente atinge os 800 °C (Gabbert, 2011). É de referir ainda que, por cada duas moles de composto decomposto, no caso do hidróxido de alumínio formam-se três moles de água, e no caso do hidróxido de



magnésio, formam-se duas, concluindo que, por mol, o efeito de diluição do comburentes é superior quando se utiliza o hidróxido de alumínio.

#### 2.4.1. Mercado dos hidratos de metais em estudo

Em termos de mercado, o hidróxido de alumínio tem uma procura dominada pelo continente asiático. É usado na sua maioria enquanto antiácido, no sector farmacêutico. Este composto tem uma previsão de crescimento anual composta (CAGR) de 4,6% no período de 2018 a 2023, em que:

$$CAGR = \left( \frac{\text{previsão do valor de vendas em 2023}}{\text{valor de vendas em 2018}} \right)^{1/(2023-2018)} - 1. \quad \text{Equação 3}$$

Este valor deve-se em grande parte ao forte crescimento associado às aplicações enquanto RC (Research and Markets, 2019).

De forma idêntica, o hidróxido de magnésio também é dominado pelo setor farmacêutico, como laxante e antiácido, seguido de aplicações na dessulfurização e tratamento de águas industriais. Apresenta um CAGR de 4,1% no período de 2018 a 2023. Tal como o hidróxido de alumínio, um dos grandes fatores que influencia este crescimento está relacionado com o facto de ser visto como um RC amigo do ambiente (Persistence, 2019; Lucintel, 2019).

No contexto de RC, as aplicações em materiais poliméricos são variadas, destacando-se aplicações comuns em polímeros que exigem cuidados a tomar devido à sua inflamabilidade associada, destacando equipamentos elétricos e eletrónicos, materiais de construção e o setor de transportes e têxtil (Beard & Angeler, 2010). Na Tabela 5 são apresentadas as aplicações convencionais.

**Tabela 5** – Aplicações convencionais em polímeros dos hidratos de metal em estudo. Adaptado de EPA (2014).

Produtos químicos retardantes de chama para avaliação	Aplicações poliméricas	Aplicação industrial de uso final							
		Eletrónica	Cabos	Materiais de construção	Automóvel	Aviação	Logística	Têxteis	Revestimentos
Hidróxido de alumínio	Elastómeros		♦	♦	♦	♦			
	Emulsões							♦	
	Acetato-Vinilo de Etileno (EVA)		♦	♦	♦	♦			
	PE Termoeendurecíveis	♦	♦	♦	♦	♦			♦
Hidróxido de Magnésio	Elastómeros		♦	♦	♦	♦			
	EVA		♦	♦	♦	♦			
	Poliamidas (PA)	♦							
	PE Polipropileno (PP)		♦	♦	♦	♦	♦		♦

## 2. Fundamentos teóricos

### 2.5. Estado de arte da síntese de partículas de hidróxido de alumínio e de hidróxido de magnésio

O interesse deste trabalho é aproximar as partículas obtidas a tamanhos submicrométricos e nanométricos, e estas podem ser sintetizadas a partir de métodos *bottom-up* (construtivos ou de crescimento), ou seja, a partir de junção de átomos, formando agregados que dão origem às nanopartículas. A técnica sol-gel é um exemplo deste tipo de métodos. Também podem ser sintetizadas através de métodos *top-down* que, contrariamente aos anteriores, são destrutivos, ou seja, reduzem-se grandes granulometrias a partículas finas, até atingir a escala nanométrica, como é o caso da moagem (Ealias & Saravanakumar, 2017). A abordagem utilizada na síntese de nanopartículas neste trabalho, devido à facilidade, versatilidade e disponibilidade laboratorial, foi a *bottom-up*.

#### 2.5.1. Hidróxido de alumínio

A produção de hidróxido de alumínio em grande escala está fortemente ligada ao processo de Bayer (*Bayer Process*), nomeadamente a partir do líquido proveniente do processo. Várias adaptações têm vindo a ser feitas para aproveitar este subproduto. Um desses exemplos é o que está apresentado em Lee *et al.* (2009), onde é reportado o aproveitamento do licor do processo, sendo-lhe adicionado sulfato de alumínio numa proporção estequiométrica de 1:1, formando hidróxido de alumínio, que é posteriormente precipitado, filtrado e seco. O resultado são partículas de hidróxido de alumínio de 1-2  $\mu\text{m}$ .

Em escala laboratorial, uma das estratégias mais utilizadas para a sua produção, é a utilização do método sol-gel (*vd.* Secção 2.6). Castruita, Perera-Mercado & Saucedo (2013), através deste método, realizaram um estudo dos produtos obtidos com diferentes precursores: nitrato de alumínio, cloreto de alumínio e sulfato de alumínio. Neste estudo, as principais conclusões incidiram na análise térmica, observando que o cloreto de alumínio é o que apresenta uma maior perda de massa na gama de decomposição térmica do hidróxido de alumínio, com 51%, seguido do nitrato de alumínio, com 43%, e por último o sulfato de alumínio, com 18%; em relação à magnitude do pico endotérmico, o do cloreto de alumínio é significativamente superior aos restantes.

A manipulação do pH na síntese das partículas de hidróxido de alumínio tem demonstrado efeitos nas partículas obtidas, desde o tamanho das partículas sintetizadas à sua morfologia. Um desses exemplos é o demonstrado por Chang *et al.* (2017), que reportam duas estruturas: em forma de estrela de 6 vértices para  $\text{pH} = 2,9$  e forma hexagonal para um  $\text{pH} = 2,2$ . As partículas apresentaram um diâmetro médio de 950 nm. Já em Du *et al.* (2009), são reportadas as diferenças na microestrutura das partículas entre o pH de 5 e 11, concluindo-se que, para além da morfologia, nesta gama de pH, o tamanho das partículas aumenta com o aumento de pH, e

que, por outro lado, quanto maior o pH, maior o pico endotérmico no processo de decomposição térmica. Ainda, a perda de massa na decomposição térmica do hidróxido de alumínio é de 21,8% para pH = 8, 29,1% para pH=9 e 37,3% para pH = 5.

Em relação ao solvente utilizado para solvatação dos catiões em solução e lavagem, foram testados vários solventes: água, álcool etílico e uma solução aquosa de ácido acético a 40%. Concluiu-se que todos exibem comportamentos idênticos na decomposição térmica do hidrato de metal, logo a água torna-se a melhor opção para a solvatação, uma vez que há uma grande disponibilidade e preços relativamente reduzidos (Alves, 2017).

### 2.5.2. Hidróxido de magnésio

Em Pilarska *et al.* (2017) encontram-se todas as técnicas de síntese de hidróxido de magnésio documentadas até à data da sua publicação, tal como descrito na Tabela 7.

No mesmo documento, Pilarska *et al.* (2017), para além de apresentarem as suas aplicações numa forma extensa, reportam os vários precursores utilizados e variações na sua concentração, os agentes de precipitação e variações na sua concentração, revelando os efeitos provocados nas partículas obtidas, tal como o exemplo de Wang *et al.* (2011), que realizaram um estudo de particular interesse, reportando o efeito no tamanho das partículas quando sujeitas a diferentes concentrações do agente precipitante (hidróxido de amónia) e do sal precursor (cloreto de magnésio); em relação ao agente precipitante, verifica-se que a concentração mais favorável é a mais baixa, de 5%, porque as partículas apresentam tamanhos inferiores, na gama dos 200 nm contra 650 nm (25%) e 800 nm (15%). Para a concentração mais elevada (25%), as partículas apresentavam três morfologias devido às dificuldades de agitação na solução. Relativamente à concentração do precursor, o efeito revela-se na dispersividade das partículas, sendo que quanto maior a concentração de precursor, maior a aglomeração de partículas.

**Tabela 6** – Tipos de sínteses comuns na produção de hidróxido de magnésio.

<b>Bottom-up</b>	<b>Top-down (fonte mineral)</b>
Microemulsão	Dolomite
Deposição química de vapor	Serpentine
Micro-ondas	Polialite
Síntese em fase gasosa	Carnalite
Solvotérmico e hidrotérmico	Magnesite
Eletroquímica	Sal mineral
Precipitação	Água salgada
Sol-gel	

A utilização de modificadores de superfície também é reportada, sendo utilizados normalmente para tornar as partículas hidrofóbicas, para fins de incorporação em polímeros. Estes também

## 2. Fundamentos teóricos

conferem uma maior dispersão de partículas na solução e, por isso, melhorias nas propriedades RC. Dentro dos modificadores temos: os orgânicos, que tornam a superfície do hidrato de metal hidrofóbica, revelando especial interesse para aplicações em polímeros; e os inorgânicos, tais como óxidos de metais, hidróxidos de metais ou mesmo iões metálicos, permitindo resultados mais favoráveis e com propriedades exclusivas atribuídas por estes, sejam elas mecânicas, elétricas, térmicas, adsorptivas ou dispersivas (Pilarska *et al.*, 2017).

### **2.6. Método sol-gel / co-precipitação de hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio**

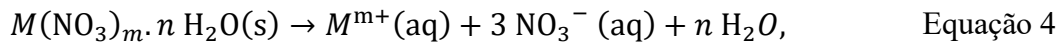
Como referido anteriormente, no contexto deste trabalho interessam, particularmente, as escalas submicrométricas e nanométricas, pois permitem que o RC exiba uma maior relação área superficial/volume (ou massa), logo, uma maior reatividade com o fogo, quando comparado com partículas com tamanhos superiores. Posto isto, a síntese de nanopartículas tem sido francamente desenvolvida porque tem vindo a demonstrar melhorias nas propriedades de materiais quando comparados com os mesmos a maiores escalas (Ealias & Saravanakumar, 2017).

Assim sendo, uma das tecnologias que tem vindo a chamar a atenção é a de sol-gel, um dos processos mais utilizados na sínteses de nanopartículas devido à sua simplicidade e condições amenas e, para além destas condições, esta técnica permite fazer controlo do material sintetizado desde as suas fases iniciais, manipulando parâmetros como a quantidade de precursor, a quantidade de agente de precipitação ou mesmo através de controlo de temperatura ou do pH (Ealias & Saravanakumar, 2017).

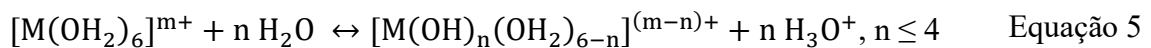
Uma vez pesquisado por técnicas sol-gel para sintetizar hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio, os passos do processo são os seguintes: i) preparação do precursor (usualmente através da dissolução de sal respetivo metálico em água); ii) reações de hidrólise e condensação do precursor para formação da solução coloidal (sol); iii) envelhecimento e lavagem da solução obtida (gel) e iv) secagem (Castruita *et al.*, 2013; Brinker & Scherer, 1990).

No entanto, a atribuição do nome à técnica usada pode não ser consensual, uma vez que o produto desejado neste trabalho consiste numa suspensão aquosa, cujo objetivo passa por estar pronta para aplicação em contexto de ataque a incêndio, o que nos permite abdicar das fases de envelhecimento, que levaria à formação de um líquido disperso na fase sólida (gel), e da secagem, uma vez que a suspensão é reservada na fase aquosa. Não tendo estas fases, a técnica utilizada aproxima-se da definição de co-precipitação, que só por si, já é difícil de distinguir da abordagem sol-gel, uma vez que é iniciado por uma solução de precursor que é dissolvida através de um sal metálico, formando espécies metálicas hidratadas. Ao adicionar uma base, promovem-se reações de hidrólise e condensação, cujo produto pode ser lavado, filtrado, seco e calcinado, apesar da ambiguidade na designação da técnica usada neste trabalho, as reações químicas envolvidas são semelhantes.

A solubilização dos sais precursores utilizados, que para este trabalho são o nitrato de alumínio nonahidratado e o nitrato de magnésio hexahidratado, em meio aquoso, são apresentados na Equação 4. O M representa o íon metálico, seja ele o alumínio ou o magnésio, m representa a carga do íon metálico ( 3+ para o alumínio e 2+ para o magnésio) e n o número de moléculas de água agrupadas no precursor (Brinker & Scherer, 1990).



Em solução, os íons metálicos costumam comportar-se como ácidos fracos, deixando a solução acídica. Quando o íon se encontra em meio aquoso, começa a formar interações com a água, formando complexos de coordenação, em que o complexo com interações mais fortes, tendo uma maior presença na solução o  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  para o alumínio e o  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  para o magnésio. Como estes complexos se comportam como ácidos fracos, têm a capacidade de doar um próton para a molécula de água, ocorrendo a reação de hidrólise descrita pela Equação 5, que representa a passagem do domínio *aqua* ( ligações M - (OH<sub>2</sub>)) para compostos com o domínio *aquo* e *hydroxo* (ligações M – OH). (Brinker & Scherer, 1990; openstax, 2019;)



Podemos então obter diferentes complexos de coordenação dos íons metálicos, descritos na Tabela 6, usando o alumínio como exemplo.

**Tabela 7** – Complexos de coordenação formados de acordo com o número *n* de moléculas de água que interagiram com o íon metálico.

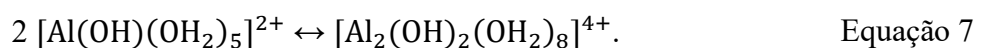
N	Complexo de coordenação
1	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$
2	$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$
3	$[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$
4	$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^-$

O aumento do número de moléculas de água é favorecido pela passagem de um meio mais acídico para um meio mais básico, por adição de uma base. De notar ainda que alguns dos complexos apresentam um caráter anfotérico, agindo como ácidos do lado esquerdo da Equação 5 e como bases do lado direito da equação.

Após hidrólise, ocorrem reações de condensação do complexo generalizadas para metais por:



Ou, no caso do alumínio:

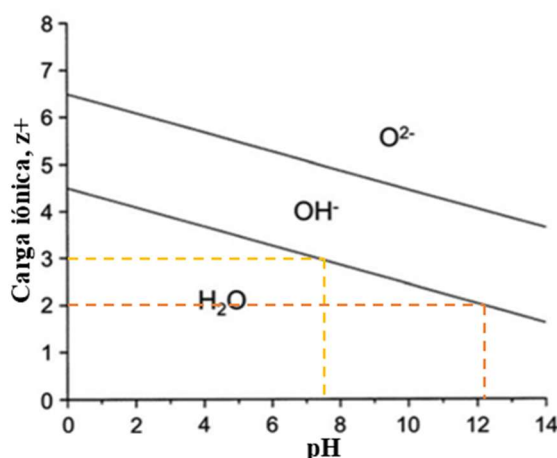


Estas reações de condensação formam pontes hidróxido entre os átomos de metal, tal como pretendido no produto deste trabalho. Com um aumento de pH, os hidróxidos de metal podem dar origem a oxihidróxidos de metal por remoção progressiva do hidrogénio.

## 2. Fundamentos teóricos

A quantidade de base a adicionar para promover as reações de condensação é definida tendo em conta a carga do íon metálico e o valor do pH na solução, tal como apresentado na Figura 3. Na figura é apresentada a variação entre domínios *aquo*, *hydroxo* e *oxo* (ligações M – O), cuja relação carga-pH foi obtida segundo o modelo desenvolvido por Livage *et al.*, através das interações de transferência de carga entre dois átomos e no princípio de equalização da eletronegatividade (Brinker & Scherer, 1990).

Neste trabalho, os íões de precursor são o alumínio, com carga iónica +3, e o magnésio com carga +2. Através dessas cargas e da representação na Figura 3 pode ser estimado o valor de pH a atingir pela solução para formar os hidróxidos respetivos, através da maximização de ligações -OH.



**Figura 3** – Representação dos domínios *aquo*, *hydroxo* e *oxo* de cátions metálicos com diversas cargas em função do pH. Adaptado de Brinker & Scherer (1990).

Assim, para formar hidróxido de alumínio (carga do íon +3), a quantidade de base a adicionar terá de ser a suficiente para atingir um pH superior a  $\approx 7,6$ ; já no caso hidróxido de magnésio (carga do íon +2), será necessário atingir um pH superior a  $\approx 12,2$ .

Após a formação da suspensão do hidróxido de metal preparado, o passo seguinte é a lavagem, cujo principal objetivo é separar o hidróxido de metal desejado dos reagentes não consumidos e produtos secundários (Rajaeiyan *et al.*, 2013).

Enquadrando no procedimento sol-gel, procura-se neste caso trabalhar na fase sol e não atingir a fase gel, evitando reações de policondensação e a fase *oxo*.

### 2.7. Ensaios laboratoriais para testar a influência de RC no combate a incêndios florestais

Após uma abordagem aos RC numa perspetiva global, que era independente da área de atuação (seja enquanto aplicações em materiais poliméricos, seja enquanto RC para aplicações florestais), neste capítulo incide-se nas aplicações florestais.

Assim, uma das primeiras abordagens é perceber qual é a classificação atribuída aos hidratos de metal enquanto RC, neste contexto existem os: retardantes, através da redução da

inflamabilidade dos combustíveis por ação química (ataque indireto), e os supressores, através de um agente que extingue a chama por ataque direto ao combustível a arder (ataque direto). Dentro dos supressores há ainda a divisão entre espumíferos Classe A e potenciadores do desempenho da água (géis) (USDA Forest Service (WFCS), 2019). As principais características destas aplicações são apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8** – Classificação dos produtos retardantes e supressores no combate a incêndios e suas características principais. Adaptado de USDA Forest Service (WFCS), (2019)

	<b>Caraterísticas</b>	<b>Composição</b>
<b>retardante de chama de longa duração</b>	Contêm sais retardantes que alteram a forma como a chama arde, reduzindo a sua intensidade e o avanço da frente de propagação	80 % - 95% água; 5 % - 20 % sais retardantes;
	Continuam a ser eficazes mesmo depois da água evaporar Usados para ataque indireto, embora também possam ser usados para ataque direto	Restante: corante, espessantes, inibidores de corrosão e estabilizantes.
<b>espumíferos Classe A</b>	Formam micelas que ligam a água à superfície do combustível, aumentando o seu efeito de diluição e inibição da chama provocada por gases combustíveis; além disso, a espessura da espuma deve formar uma barreira protetora que inibe reações em cadeia e re-ignições	99,0% - 99,9 % água; Restante: surfactante, agente espumífero e inibidores de corrosão.
	Diluição dos combustíveis a partir da água libertada pelos agentes de humedecimento, variando o seu desempenho conforme a sua quantidade na composição	
	Para além do ataque direto, podem ser usados para fazer pré-tratamento de combustíveis para queimadas Sem água, este sistema não é eficaz	
<b>potenciador da performance da água, ou “géis”</b>	Alteram as características físicas da água, tornando-a mais viscosa, permitindo isolar o combustível e atrasar possíveis ignições.	97,0 % - 99,5 % água;
	O desempenho da supressão depende do conteúdo de água na sua composição	Restante: espessantes, estabilizantes e inibidores de corrosão.
	Usados para ataque direto; Sem água este sistema não é eficaz (duração relativa superior aos espumíferos)	

A informação de aplicação de hidratos de metal enquanto RC para ataque a incêndios florestais ainda está pouco explorada. No entanto, no artigo publicado por Liodakis *et al.*, (2009) indica um estudo idêntico através do uso de minerais naturais existentes à superfície da terra, nomeadamente carbonatos de magnésio, como a hidromagnesite ( $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ), e a huntite, ( $Mg_3Ca(CO_3)_4$ ), enquanto RC de longa duração. Durante o seu estudo, foram testadas amostras de 5 a 20 % (m/m) de minerais diluídos em água enquanto RC, verificando-se que, para além da eficácia aumentar com o aumento da concentração de minerais, estes tinham a capacidade de reduzir a combustibilidade por atenuação da velocidade de propagação da chama.

## 2. Fundamentos teóricos

Ainda, apesar de se revelarem menos eficazes que a composição utilizada em RC (à base de fosfato de amônio), os autores referem que o uso comercial e desenvolvimento de compostos idênticos deve ser investigado, uma vez que têm uma aplicação mais amiga do ambiente e poderão ter custos relativamente mais baixos (Liodakis *et al.*, 2009).

Enquanto para a aplicação dos minerais enquanto RC para combate a incêndios há poucos estudos, já os RC de longa duração no mercado têm sido alvo de estudo em laboratório desde 1965 (Rothermel & Hardy, 1965), de forma a avaliar a sua eficácia. Desde então, várias concentrações mássicas e volumes específicos de RC a utilizar por unidade de área foram testadas em ensaios laboratoriais, tendo sido reportadas gamas de 2,5 % a 25 % (m/m) e de 0,03 a 0,9 L/m<sup>2</sup>, respetivamente. Estes estudos levaram a que a aplicação de RC para combate a incêndios esteja a ser utilizada em larga escala em países como os Estados Unidos da América e a Austrália (Àgueda *et al.*, 2008), contudo, com alguma relutância devido aos seus custos elevados (Liodakis *et al.*, 2009).

Assim, para elaboração dos ensaios de RC de longo prazo, é necessário estabelecer dois parâmetros: a quantidade de produto a testar (L/m<sup>2</sup>) e a largura do ensaio. Para além disso, as condições externas têm de ser consideradas, como o tipo de vegetação (combustível), a diluição utilizada do RC e as características do fogo desenvolvidas de acordo com a temperatura e a humidade ambiente, podendo afetar a repetibilidade entre ensaios. Estes fatores são traduzidos em parâmetros de avaliação da eficácia dos RC, tais como os apresentados na Tabela 9. Relativamente ao tipo de vegetação deve ser atribuída a carga a utilizar, tendo em conta que quanto maior a carga de combustível, maior a dose a aplicar de RC (Graña *et al.*, 2016).

Dado que o modelo referência dos RC são aqueles que foram aprovados para o mercado, a USDA instituiu que, para que o RC ser considerado eficaz, o material sintetizado precisa de ter um desempenho de, pelo menos, 10,6% da eficácia do RC à base de fosfato de diamónio, sendo comparados parâmetros de avaliação como a diminuição na velocidade de propagação da chama e/ou a inibição da ignição (USDA Forest Service, 2007).

Outro fator que é focado na literatura que pode ser avaliado é o fator de redução da velocidade de propagação, Redução<sub>ROS</sub>, baseado na velocidade de propagação (*vd.* Tabela 9), que é dado através da Equação 8 (USDA Forest Service (WFCS), 2019):

$$\text{Redução}_{\text{ROS}}(\%) = -\frac{\text{ROS} - \text{ROS}_0}{\text{ROS}_0} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$



**Tabela 9** – Parâmetros mais utilizados na avaliação dos RC através de ensaios laboratoriais. Equações adaptadas de Àgueda *et al.* 2011.

Parâmetro	Avaliação do parâmetro
Velocidade de propagação, <i>ROS</i> (do termo em inglês <i>rate of spread</i> )	Normalmente medido através de uma câmara de infravermelhos ou através da medição do tempo ao longo de distâncias conhecidas percorridas pela frente da chama.
Consumo específico de combustível, <i>cc</i>	Dado pela relação da massa de combustível pela unidade de área, seja ela ardida, <i>cc</i> , ou não ardida <i>cc<sub>0</sub></i> , usualmente em kg/m <sup>2</sup> : $cc = \frac{m_{\text{combustível}}}{\text{área ardida}}; \text{ (Equação 9)}$ $cc_0 = \frac{m_{\text{combustível}}}{\text{área não ardida}}. \text{ (Equação 10)}$
Intensidade da chama, <i>I<sub>c</sub></i>	$I_c = (HHC - 1263 - 24M_f) \cdot cc \cdot ROS, \text{ (Equação 11)}$ <p>Onde <i>HHC</i> representa o calor de combustão do combustível (kJ/kg); 1263 diz respeito ao calor latente absorvido quando a água de reação é evaporada e 24 ao calor necessário para evaporar um por cento de amostra húmida a 100° C; <i>M<sub>f</sub></i> a percentagem de humidade em base seca (%) e <i>cc</i> em (kg/ m<sup>2</sup>) e <i>ROS</i> em (m/s).</p>
Fator de redução de chama, <i>η<sub>1c</sub></i>	Baseado na intensidade da chama na zona tratada com RC e na zona não tratada; o fator de redução é dado por: $\eta_{1c} = 1 - \frac{I_c}{I_{c_0}}, \text{ (Equação 12)}$ <p>Onde <i>I<sub>c0</sub></i> = (<i>HHC</i> - 1263 - 24<i>M<sub>f</sub></i>).<i>cc<sub>0</sub></i>.<i>ROS<sub>0</sub></i>, sendo que <i>ROS<sub>0</sub></i> corresponde à velocidade de propagação na zona não tratada.</p>
Temperatura da área ardida, <i>T</i>	Analisado através de câmara de infravermelhos.

### 2.7.1. Principais preocupações e cuidados na aplicação dos RC atualmente comercializados

Considerando a comercialização dos produtos que se encontram no mercado, no segmento da aplicação em estudo, destaca-se a empresa *ICL performance products (ICL Biogema*, na Europa), que é líder de mercado de produtos RC para ataque a incêndios florestais e proprietária de marcas como a *PHOS-CHEK* e *FIRE-TROL*. Outras grandes indústrias têm-se inserido neste mercado, como a *Integrated Chemical Specialities (ICS)*, a *Clariant*, a *Budenheim*, entre outras.

Todas as empresas referidas anteriormente, consideradas como referência, têm por base o mesmo sal como principal composição dos seus produtos, o fosfato de amónio. Apesar deste ser classificado como estável e não-volátil, surgem preocupações relativamente à sua aplicação, já que na sua decomposição térmica, quando sujeito a temperaturas superiores a 300 °C, o sal decompõe-se em ácido polifosfórico e amónia. Para além disto, para pH superior a 7, a amónia é libertada da cadeia polimérica de polifosfato de amónio (Polymer insights, n.d.). Uma vez que a sua aplicação em quantidades significativas é limitada a uma certa área, a amónia libertada pode apresentar efeitos adversos de longa-duração para os ecossistemas, principalmente no meio aquático. Assim, com o propósito de estudar a persistência e a toxicidade de RC aliados aos produtos do mercado, o *United States Department of Agriculture (USDA)* publicou um

## 2. Fundamentos teóricos

relatório sobre os produtos utilizados nos Estados Unidos da América, aptos e legislados para aplicação em incêndios florestais, o *Fire-Trol GTS-R* e o *Phos-Chek D75-R*. O relatório descreve: i) perigosidade ambiental associada a altas concentrações do produto, apresentando concentrações letais de cianeto e amónia; ii) a aplicação através de meios aéreos reduz a toxicidade para o meio ambiente, no entanto, os seus efeitos no ambiente são persistentes; iii) a exposição contínua (96 h) dos seres vivos aquáticos aos produtos, leva a taxas de mortalidade de 55 % quando estes são aplicados em solo comum, e 100 % se o solo for areia (Little & Calfee, n.d.). Relativamente ao ponto i) foi reportado, ainda, que o ácido polifosfórico produzido na degradação térmica do RC facilita a extração de metais tóxicos do solo. (Liodakis *et al.*, 2009).

### 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo é descrito o procedimento de síntese dos RC em estudo, do hidróxido de alumínio e do hidróxido de magnésio. Posteriormente, apresentam-se os métodos de caracterização das partículas sintetizadas.

#### 3.1. Síntese de hidróxido de alumínio e de hidróxido de magnésio

A técnica utilizada para sintetizar hidróxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , e hidróxido de magnésio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , foram adaptadas do procedimento de Kumar (2013), através de sol-gel.

##### 3.1.1. Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses das partículas de hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** – Reagentes utilizados na síntese dos RC em estudo.

Nome	Fórmula química	Pureza	Aquisição
Nitrato de alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99+ %	<i>Acros Organics</i>
Nitrato de magnésio hexahidratado	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Extra puro	<i>Acros Organics</i>
Solução de hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	25 % em água	<i>Fluka Analytical</i>

##### 3.1.2. Materiais

Os precursores utilizados foram o nitrato de alumínio nonahidratado,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , e o nitrato de magnésio hexahidratado,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , para os quais foram preparados previamente soluções aquosas com concentrações de 0,10 M, 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M e 1,00 M. Esta dissolução foi preparada com a adição de água ultrapura.

Foi preparada uma solução aquosa do agente precipitante, a base hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), a 5 M, para síntese do hidróxido de magnésio. No caso do hidróxido de alumínio, usou-se diretamente esta base como fornecida, com concentração de 13,2 M.

##### 3.1.3. Procedimento experimental

Para a síntese do hidróxido de alumínio, foram preparadas soluções de 20mL de 0,10 M, 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M e 1,00 M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . A cada uma destas soluções foi adicionada gota a gota, a base  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a 13,2 M, sob agitação magnética. Após se formar um precipitado branco e viscoso, é aumentada a velocidade de rotação do agitador para permitir uma melhor

### 3. Materiais e Métodos

homogeneização da solução. Após atingir o pH=8, as suspensões são divididas em tubos de ensaio, *falcon*, para seguir para lavagem das partículas formadas.

No caso do hidróxido de magnésio, foram preparadas soluções de 20 mL de 0,25 M, 0,50 M e 0,75 M e uma solução de 25mL para 0,10 M de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . É utilizado um maior volume de solução para 0,10 M pois uma gota de  $NH_4OH$  5 M atingia logo o critério de paragem estabelecido, que consistia em ter três valores concordantes de pH, com a adição gota a gota desta base.

Após ter cada uma das suspensões nos tubos *falcon*, estes são introduzidos numa centrífuga durante 10 min a uma velocidade de 7000 rpm, para separar as partículas formadas ( $Al(OH)_3$  e  $Mg(OH)_2$ ) dos restantes reagentes não convertidos e produtos indesejados. São feitas 5 lavagens e após cada uma, o sedimentado é ressuscitado em água ultrapura com a ajuda de um banho de ultrassons. Finalmente, as amostras foram guardadas num frigorífico, em solução aquosa.

### 3.2. Caraterização dos retardantes de chama

#### 3.2.1. Caraterização granulométrica por dispersão laser

A técnica utilizada para medida do tamanho (diâmetro hidrodinâmico) das partículas dos RC em solução aquosa foi a dispersão dinâmica de luz (DLS), onde um feixe de luz laser atravessa a solução em análise com concentração de 0,10 mg/mL, e é disperso por esta. Essa dispersão é medida e fornece informação sobre os movimentos brownianos das partículas, obtendo-se o diâmetro hidrodinâmico da função de autocorrelação e da equação de *Stokes Einstein* (Malvern Instruments, n.d.). O equipamento utilizado nesta análise foi o *Zetasizer Nano ZS* da *Malvern Instruments*.

Esta técnica foi utilizada com o intuito de, numa primeira fase, selecionar amostras de hidróxido de alumínio e de hidróxido de magnésio de acordo com o tamanho das partículas obtidas.

Para além desta nos fornecer o tamanho médio das partículas sintetizadas, dá-nos também informação da sua dispersividade e tendência para agregação no meio em que se inserem. A relação da estabilidade da suspensão em função do valor do seu potencial-zeta encontra-se na Tabela 11.

**Tabela 11** – Estabilidade de uma solução coloidal de acordo com o valor do potencial-zeta. Adaptado de Bhattacharjee (2016).

Potencial-zeta (mV)	Estabilidade
± 0–10	Altamente instável
± 10–20	Relativamente estável
± 20–30	Moderadamente estável
>± 30	Altamente estável

### 3.2.2. Análise Térmica Simultânea, TGA/DSC

O método de análise térmica utilizado combina a análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Esta técnica foi utilizada para estudar o comportamento térmico das amostras sintetizadas com o aumento de temperatura, de forma a concluir qual a concentração de precursor utilizado, seja para o hidróxido de alumínio, seja para o hidróxido de magnésio, que resulta em partículas com maior potencial de aplicação, considerando fatores como a absorção de calor na zona de degradação térmica e a perda de massa observada.

Para isso, foi necessário fazer uma secagem prévia de cada uma das amostras. Depois de secas, foram analisadas uma a uma no equipamento *SDT Q600 V20.9* da *TA Instruments*, sob atmosfera de azoto, sendo aquecidas desde os 10 °C até aos 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### 3.2.3. Análise estrutural por Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica permite-nos analisar o tipo de arranjo atómico na rede cristalina das amostras, e a partir deste saber quantas e quais as fases cristalinas que as compõe.

Para tal, faz-se incidir nas amostras previamente secas um feixe de raios-x (comprimento de onda,  $\lambda \sim 0,1\text{nm}$ ), que é difratado pelos planos atómicos da rede cristalina. Quando ocorre difração coerente, isto é, quando o ângulo de difração,  $\theta$ , e a distância entre planos paralelos da rede,  $d$ , relacionam-se pela lei de Bragg,

$$n \lambda = 2 d \text{sen}\theta, \quad \text{Equação 13}$$

onde  $n$  representa a ordem de difração. Assim, o detetor recebe uma quantidade significativa de radiação.

O equipamento *Bruker 8D Advance* traduz os resultados em intensidade de radiação em função do ângulo,  $2\theta$ , formando um difratograma. A partir dos padrões definidos (conjunto de picos) podem identificar-se as várias fases cristalinas da amostra, por comparação com padrões de referência da base de dados da *International Centre For Diffraction Data* (ICDD).

### 3.2.4. Microscopia eletrónica de varrimento, SEM

Esta técnica permite-nos observar as partículas em profundidade, obtendo-se informação da morfologia e da estrutura das partículas. Destas observações, pode ser retirado o tamanho médio das partículas. Juntando esta informação com a obtida pelo DLS, mais conclusões concretas podem ser aferidas acerca do tamanho das partículas e da homogeneidade da suspensão.

Para a análise, as amostras secas numa estufa entre 60 e 100 °C. Após secas, foram submetidas a vácuo no equipamento *Compact/VP compact FESEM*, sendo depois varridas no equipamento, numa área definida, por um feixe de eletrões. Este feixe interage com os átomos da amostra

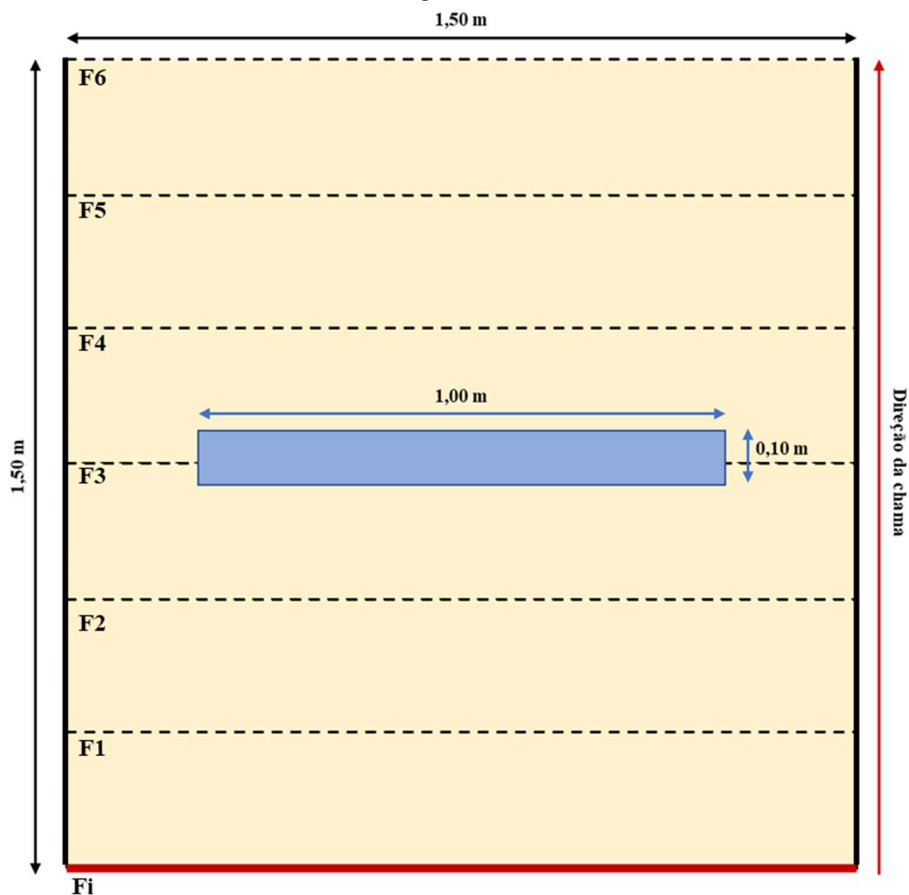
### 3. Materiais e Métodos

fazendo com que elétrons sejam emitidos destes (elétrons secundários), detetados por um detetor. O padrão de luminosidade detetado permite obter imagens, através de amplificadores eletrónicos de sinal.

Ainda, caso a condutividade elétrica superficial da amostra seja baixa, esta deve ser revestida com um filme fino metálico, por ser bom condutor (geralmente ouro), para conferir à amostra a capacidade de escoar os elétrons da fonte para o porta-amostras, não prejudicando a qualidade das imagens. Neste trabalho, as amostras foram revestidas durante 40 s por deposição física de vapor de ouro.

#### 3.2.5. Testes de Extinção de Chama

O procedimento dos ensaios a efetuar foi definido em conjunto com o Laboratório de Estudos sobre Incêndios Florestais (LEIF), na Lousã, onde foram realizados os ensaios. O dimensionamento utilizado é ilustrado na Figura 4.



**Figura 4** – Dimensionamento dos ensaios.

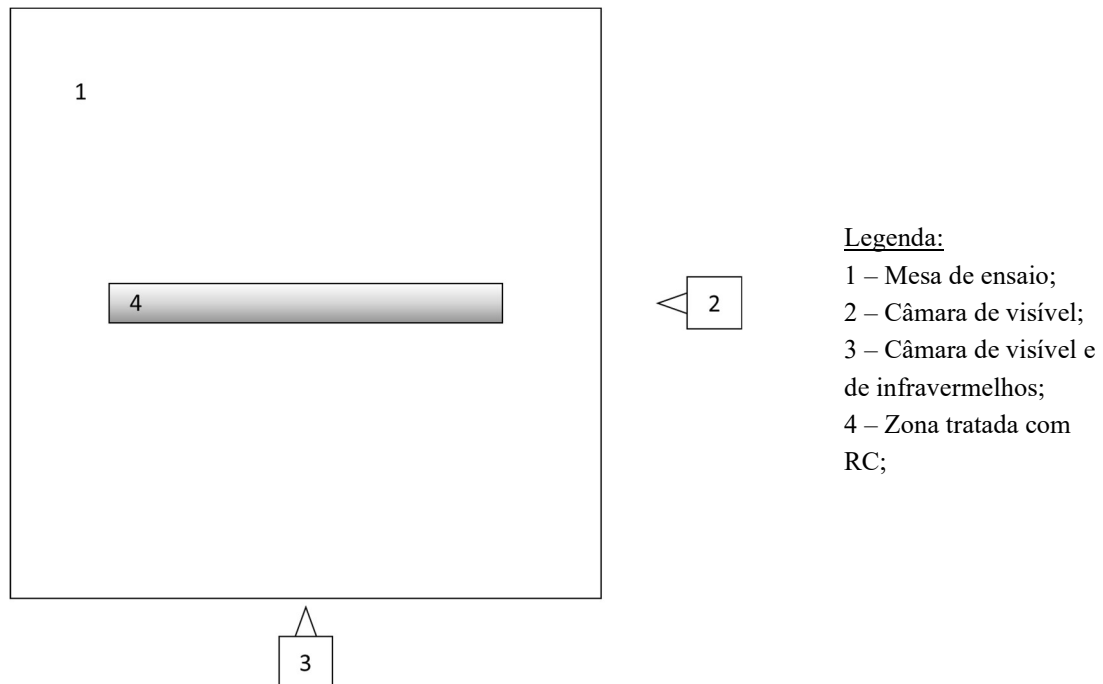
O ensaio padrão foi realizado através da ignição linear do leito de biomassa (representado a vermelho na Figura 4), deixando a chama propagar-se até se extinguir por falta de combustível. Foram registados os tempos para cada 25 cm percorridos pela frente da chama, ilustrados a tracejado na Figura 4. Para saber a velocidade de propagação de chama, foram marcados pontos de referência de 25 em 25 cm, representados na Figura 4 a tracejado, cronometrando o tempo que leva a frente da chama a atingir cada uma dessas referências, através da Equação 14.

$$v = \frac{25}{t}$$

Equação 14

$v$  é a velocidade de propagação da chama,  $d$  a distância percorrida (25 cm) e  $t$  o tempo que demora a percorrer desde um ponto de referência até ao seguinte.

Nos restantes ensaios, fixou-se o volume por ensaio e, através de um borrifador de regulação variável, foi aplicado este volume de calda na zona central, representada a azul na Figura 4. Os volumes usados por ensaio foram os seguintes: i) 40 mL de água, apenas; ii) 40mL de suspensão aquosa de hidróxido de alumínio; iii) 40 mL de suspensão aquosa de hidróxido de magnésio. Após aplicação da água ou da suspensão da zona respetiva, analogamente ao ensaio padrão, é feita a ignição linear do leito de biomassa. Os testes são registados com câmaras, uma lateral e duas numa plataforma (câmara de vídeo e câmara de infravermelhos), capazes de fotografar, filmar e indicar o calor libertado nas imediações da aplicação, tal como esquematizado na Figura 5.



**Figura 5** – Esquema geral de montagem dos equipamentos utilizados nos ensaios.

Quanto ao acondicionamento do combustível, fixou-se uma carga de palha de  $0,6 \text{ kg/m}^2$ , distribuída homogeneamente em toda a área definida de ensaio, perfazendo uma área total de  $2,25 \text{ m}^2$ . Assim, necessitou-se de  $1,35 \text{ kg}$  de massa de combustível em base seca. A massa necessária de combustível,  $m_t$ , é determinada segundo a Equação 15.

$$m_t = 1,35 \left( 1 + \frac{\% \text{ humidade}}{100} \right), \quad \text{Equação 15}$$

Também no final dos ensaios vão ser verificados o teor de humidade da palha que não ardeu. Assim, foram medidas as massas deste combustível e de uma amostra ardida com a mesma

### 3. Materiais e Métodos

área. Posteriormente, foram secas a 100° C durante 24 h, registado as massas respetivas. O teor de humidade foi calculado através da Equação 16.

$$\text{teor de humidade} = \frac{m_{\text{ens}} - m_{\text{est}}}{m_{\text{ens}}} \quad \text{Equação 16}$$

$m_{\text{ens}}$  representa a massa registada que não ardeu após o ensaio e  $m_{\text{est}}$  a massa após tratamento térmico a 100 °C durante 24 h.

Para os ensaios de chama, foram preparadas previamente as amostras selecionadas, em concentrações de 5 % (m/m) de hidróxido de alumínio e 0,6 % (m/m) de hidróxido de magnésio. O objetivo era testar suspensões com a mesma concentração percentual em massa, no entanto, isso não foi possível devido à dificuldade de produção em grande escala de partículas de hidróxido de magnésio, exigindo tempo e recursos não disponíveis para a elaboração deste trabalho.



## 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos com os RC em estudo. Da Secção 4.1. até à Secção 4.4. é feita a caracterização dos RC em estudo, avaliando e tomando decisões relativas ao potencial da gama de concentrações estudada; na secção 4.5. é feita a avaliação do desempenho dos RC em controlo e retardância de chama; por fim, na secção 4.6., faz-se uma primeira análise de viabilidade dos RC enquanto potencial produto.

### 4.1. Aspetos relevantes da síntese

Utilizando o protocolo descrito no capítulo 3.1.2., foram sintetizadas partículas de hidróxido de alumínio e de hidróxido de magnésio via sol-gel.

No caso do hidróxido de alumínio, o parâmetro de controlo utilizado para parar a adição de base foi um valor de pH de 8. Antes de atingir este valor, para um pH  $\approx 7$ , a solução coloidal passa a ser visivelmente mais viscosa e, por essa razão, aumentou-se a velocidade de agitação a partir desse momento, de forma a garantir uma boa homogeneização da suspensão. Já para o hidróxido de magnésio, verificou-se um efeito idêntico para um pH  $\approx 9$ , tornando-se a solução visivelmente mais esbranquiçada, contudo, sem aumento aparente tão significativo de viscosidade como no hidróxido de alumínio.

Atingido o critério de paragem da reação estabelecido para cada uma das sínteses, foi registado o volume de solução de base ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) adicionada no processo sol-gel, conforme apresentado no Anexo I.

Depois de concluída a síntese e lavagens de cada uma das amostras, foram secos 2 mL de cada uma das amostras, para calcular o rendimento de cada uma das sínteses através da Equação 17:

$$\text{Rend}(\%) = \frac{n_{\text{real}}}{n_{\text{teor}}} * 100 = \frac{\frac{m_{j,2 \text{ mL}}}{MM_{\text{sintetizado}}}}{\frac{m_{k,2 \text{ mL}}}{MM_{\text{precursor}}}} * 100 \quad \text{Equação 17}$$

$m_{j,2 \text{ mL}}$  é a massa seca de amostra sintetizada em 2 mL de solução, e  $m_{k,2 \text{ mL}}$  corresponde à massa teórica que deveria estar em 2 mL, conforme calculado pela Equação 18:

$$m_{k,2 \text{ mL}} = \frac{2 [\text{mL}] * m_{\text{precursor}}}{V_{\text{solução}}} \quad \text{Equação 18}$$

$MM$  corresponde à massa molar, quer do sintetizado, quer do precursor (*i.e.* o hidróxido de alumínio é sintetizado a partir do precursor de nitrato de alumínio nonahidratado); para o volume de solução,  $V_{\text{solução}}$ , deveria ser usado o da solução final, mas atendendo aos pequenos volumes de base apresentados no Anexo I usou-se o volume de solução de precursor utilizado como aproximação.

O rendimento é válido desta forma, uma vez que a proporção estequiométrica é de 1:1 do precursor para o hidróxido formado.

#### 4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos do rendimento associado ao processo sol-gel estão indicados na Tabela 12.

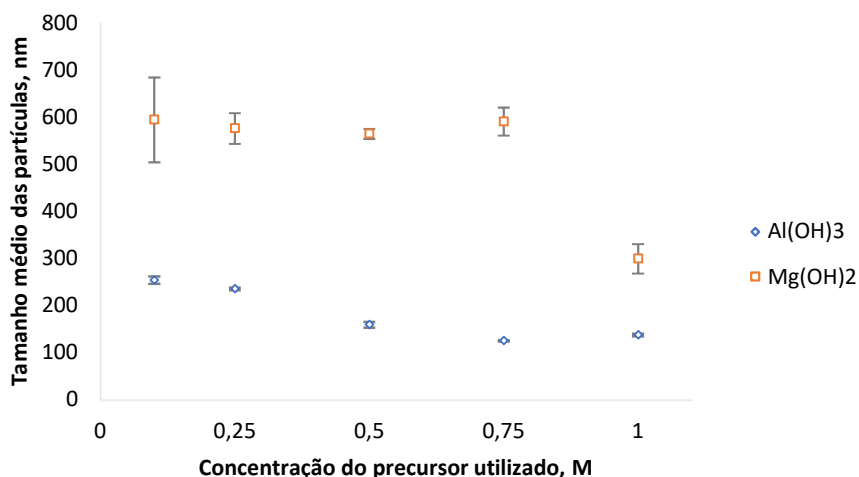
**Tabela 12** – Rendimento obtido para cada uma das sínteses efetuadas.

Concentração de precursor (M)	Rendimento (%)	
	Al(OH) <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>
0,10	12,8	77,2
0,25	61,5	30,9
0,50	66,7	6,9
0,75	39,3	2,3
1,00	39,7	1,7

Para o hidróxido de alumínio, o valor máximo de rendimento ocorreu para a concentração de 0,50 M. Já para o hidróxido de magnésio, o valor máximo corresponde à menor concentração de precursor, 0,10 M, verificando-se ainda que, quanto maior a concentração de precursor, menor o seu rendimento, neste caso. A causa da perda de rendimento com o aumento da concentração de precursor pode estar relacionada com as condições de síntese, nomeadamente a agitação ao longo do processo sol-gel, sendo que para concentrações superiores, poderá ser necessário um maior período para se atingir o mesmo valor de pH em toda a solução. Por outro lado, para uma maior concentração de precursor, podem ser necessários maiores tempos de dissolução deste ou um valor maior de pH atingido, o que se poderá estudar em trabalho futuro.

Para auxiliar na seleção de amostras para testes posteriores, estas foram caracterizadas relativamente à granulometria e potencial zeta das partículas formadas (*vd.* Secção 3.2.1). Recorrendo ao *software Zetasizer*, foram obtidos os resultados apresentados no Anexo II a partir das curvas de distribuição granulométrica.

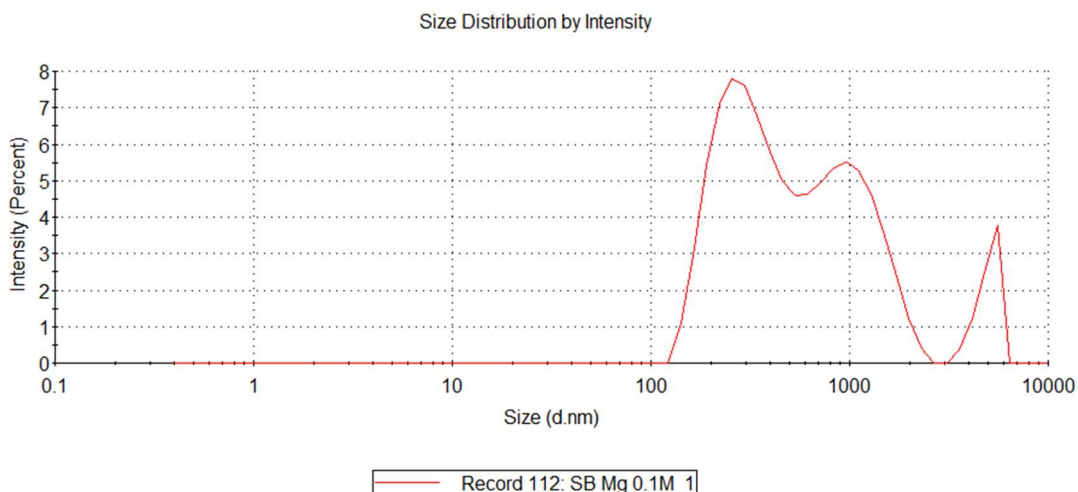
Os tamanhos médios de partícula obtidos apresentam-se, com os respetivos desvios, na Figura 6.



**Figura 6** – Tamanho médio das partículas sintetizadas.

Observa-se que as partículas de hidróxido de alumínio apresentam um tamanho médio menor. Observa-se, ainda, que estas partículas diminuem de tamanho até 0,50 M de precursor, estabilizando o tamanho para concentrações superiores. Já as partículas de hidróxido de magnésio apresentam-se com tamanhos idênticos, à exceção da concentração de precursor de 1,00 M, que conduz a tamanho inferior às restantes. Por terem um tamanho inferior, as partículas terão maior área exposta por volume, contudo, como o seu rendimento é de apenas 1,7 % (Tabela 12), torna a sua aplicação menos favorável.

Dos resultados obtidos por dispersão dinâmica de luz (*vd.* Anexo II) verifica-se a existência frequente de três modas na distribuição de tamanhos, tal como representado na Figura 7.



**Figura 7** – Curva de distribuição granulométrica trimodal típica de partículas de hidróxido de magnésio obtidas com 0,10 M de precursor.

No exemplo da Figura 7, verifica-se que o primeiro pico, correspondente às partículas de tamanho menor, é o que apresenta uma maior intensidade percentual, correspondente a uma área de 51,9% a 76,3% (*vd.* Anexo II). O pico seguinte poderá indicar a presença de aglomerados, que poderá ser melhor analisado através de imagens microscópicas da morfologia, SEM. Já o último pico dá-nos indicação que o tempo de ultrassons antes da medição pode não ter sido suficiente, deixando a solução com agregados (através de ligações fracas). Por outro lado, também pode dever-se à ligação química das partículas como acontece numa rede obtida por sol-gel.

Assim, na Tabela 13 são sumarizadas as gamas de tamanhos onde ocorrem picos para os materiais estudados (*vd.* Anexo II), com a respetiva gama de distribuição de tamanhos médios de partículas.

Outro dos parâmetros relevantes obtido no *software* é o potencial-zeta médio, que nos permite avaliar a estabilidade das partículas em suspensão para cada valor de concentração de precursor usado na síntese, Tabela 14.

Analisando a Tabela 14 em face do estipulado na Tabela 10, verifica-se que a estabilidade da suspensão hidróxido de alumínio em meio aquoso é elevada. Já para o hidróxido de magnésio

#### 4. Resultados e Discussão

a estabilidade da suspensão aquosa situa-se entre o relativamente estável para as soluções de 0,10 M, 0,25 M e 0,50 M, e moderadamente estável nas restantes concentrações.

**Tabela 13** – Gamas das modas observadas na distribuição granulométrica das partículas desenvolvidas

Gama	Moda (nm)	
	Hidróxido de alumínio	Hidróxido de magnésio
1	80 - 350	200 – 750
2	510 – 1080	860 - 2020
3	4110 - 5150	3010 - 5370

Verifica-se, portanto, que a técnica adotada de síntese é mais eficaz para o hidróxido de alumínio, tendo em atenção que a suspensão aquosa pode ter de ser reservada antes do seu uso. Para o caso do hidróxido de magnésio, por serem suspensões menos estáveis, há a necessidade de as agitar antes da utilização, o que pode ser um problema para grandes volumes de calda.

Ponderando todos os fatores, selecionaram-se para estudos posteriores as amostras resultantes das sínteses com: i) 0,25 M, 0,50 M e 1,00 M de precursor para o hidróxido de alumínio; ii) 0,10 M e 1,0 M de precursor para o hidróxido de magnésio. Assim, a amostra que foi sintetizada com 1,00 M de precursor manteve-se para efeitos de comparação em ambos os materiais, apesar de ter associado um rendimento extremamente baixo no caso do hidróxido de magnésio.

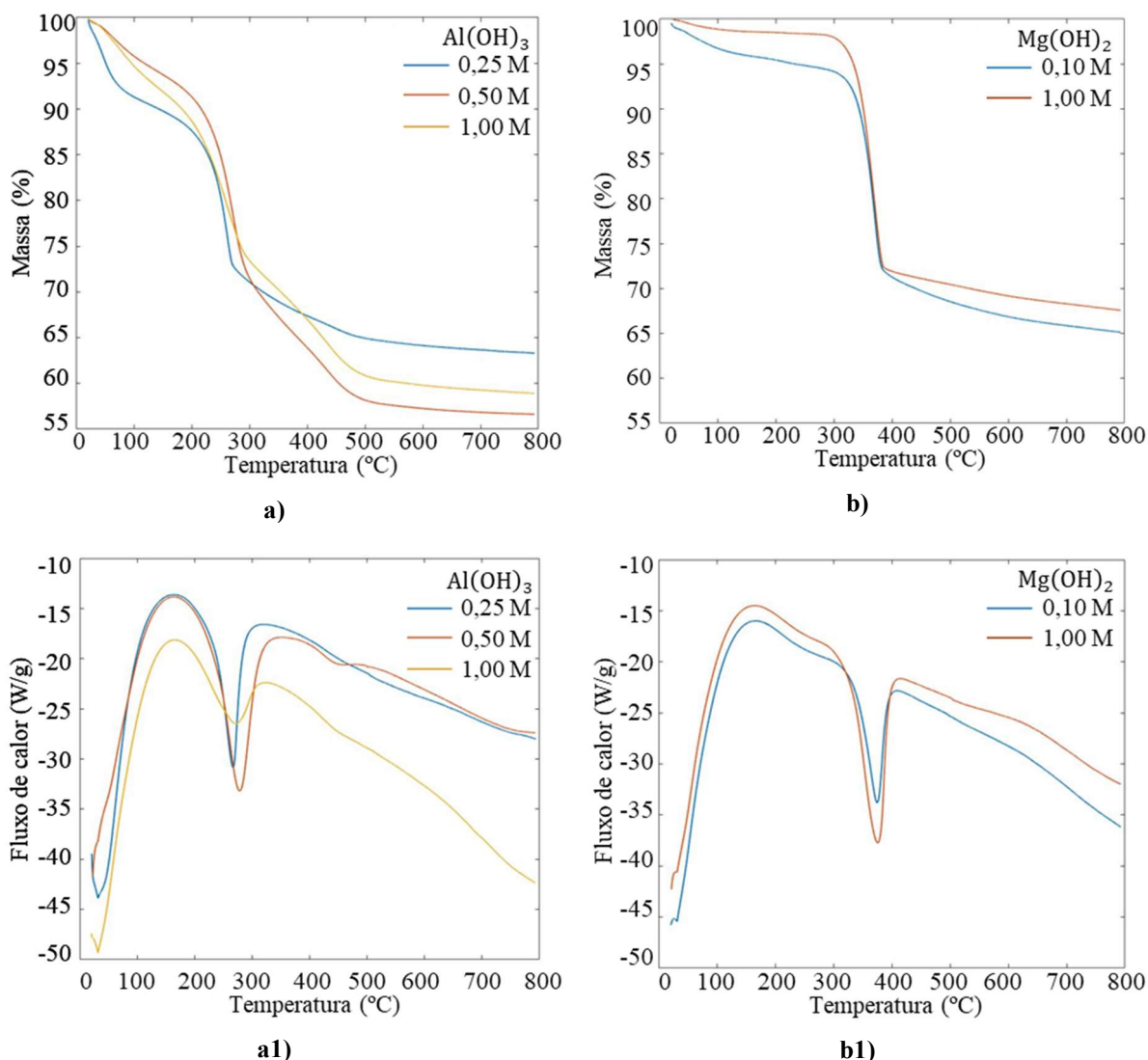
**Tabela 14** – Potencial-zeta médio para cada uma das amostras sintetizadas.

concentração de precursor (M)	potencial-zeta (mV)	
	Al(OH) <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>
0,10	55,5	13,5
0,25	58,7	15,9
0,50	51,2	18,8
0,75	53,0	21,7
1,00	51,2	20,5

#### 4.2. Análise térmica dos RC

No contexto da aplicação em incêndios deve verificar-se a temperatura de decomposição térmica dos materiais estudados, e correspondente perda de massa e calor absorvido durante esse fenómeno (valores teóricos na Tabela 4). Assim, foram efetuados estudos de termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento para ter uma primeira noção do desempenho das partículas quando aplicadas no contexto referido. Os resultados foram tratados com o *software TA Universal Analysis*.

Os perfis obtidos para a perda de massa e para o fluxo de calor com o aumento de temperatura para cada amostra selecionada apresentam-se na Figura 8, para o hidróxido de alumínio e para o hidróxido de magnésio.



**Figura 8** – Perfis de perda de massa para (a) hidróxido de alumínio e para (b) hidróxido de magnésio, e (a1) e (b1) respectivos perfis de fluxo de calor.

Para ajudar a interpretar os resultados da Figura 8, são sumariados os resultados obtidos da análise de cada uma das curvas, nomeadamente dos momentos relevantes na degradação térmica das partículas, da perda de massa e do calor absorvido, Tabelas 15 e 16, para o hidróxido de alumínio e para o hidróxido de magnésio, respetivamente. A sequência de apresentação dos resultados nas tabelas segue a ordem dos fenómenos que surgem com o aumento de temperatura, ou seja: o primeiro momento representa a perda de água nas amostras; o segundo o pico correspondente à degradação térmica dos hidróxidos de metal; em terceiro, somente para o hidróxido de alumínio, há mais um pico endotérmico ligeiro.

Relativamente às perdas de massa iniciais, correspondentes à desidratação das amostras, Tabela 15, verifica-se que nas partículas de hidróxido de alumínio obtidas com 0,50 M de precursor tem-se uma menor perda percentual de massa. Por outro lado, apresentam uma maior perda de

#### 4. Resultados e Discussão

massa durante a decomposição térmica, conferindo-lhes assim um melhor desempenho. No caso do hidróxido de magnésio, Tabela 15, a variação da perda de massa na desidratação não sofre uma alteração significativa.

**Tabela 15** – Compilação dos resultados obtidos no TGA/DSC para as amostras de hidróxido de alumínio.

Concentração de precursor (M)	TG			DSC			
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	Calor de degradação, (J/g)
0,25	-	68,2	5,6	-	-	-	-
	234,5	274,2	23,5	230,9	266,5	284,2	625,0
	431,6	491,9	2,9	410,7	458,1	501,6	8,7
0,50	-	94,6	4,1	-	-	-	-
	236,2	293,6	29,7	228,5	277,1	311,4	632,1
	413,6	482,4	7,3	406,1	445,6	520,0	34,8
1,00	-	105,8	7,9	-	-	-	-
	216,6	287,5	21,1	194,4	265,7	305,8	444,4
	393,8	485,6	11,4	405,6	448,9	518,1	45,71

Passando à análise das perdas de massa referentes à decomposição térmica do hidróxido de alumínio, verificamos que temos um pico de perda perto dos 230 °C, como esperado, apesar da ligeira antecipação no caso de 1,00 M, em que começou esse evento a uma temperatura inferior (194,4 °C). O segundo pico de degradação poderá corresponder a perda de grupos -OH que estejam oclusos na rede cristalina (Castruita *et al.*, 2013).

**Tabela 16** – Compilação dos resultados obtidos no TGA/DSC para as amostras de hidróxido de magnésio.

Concentração de precursor (M)	TG			DSC			
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	Calor de degradação, (J/g)
0,10	-	102,4	4,6	-	-	-	-
	344,4	382,5	27,7	337,6	374,8	392,1	843,5
1,00	-	87,1	0,7	-	-	-	-
	339,0	382,7	27,6	406,1	445,6	520,0	1099,0

No caso do hidróxido de magnésio, analogamente, da Figura 8.b) e da Tabela 16, o pico relevante de perda de massa corresponde à degradação térmica do hidróxido de magnésio, apresentando um pico bastante uniforme nas duas amostras estudadas. Para além disso, os valores relevantes apresentados para cada uma das amostras na termogravimetria apresentam resultados idênticos. A maior diferença entre estas está no calor absorvido, sendo maior para a amostra obtida a 1,00 M, confirmando assim o potencial superior relativamente a concentrações

inferiores de precursor. Apesar de se apresentar superior, relembra-se que esta amostra apresentava um rendimento de apenas 1,7 %

Ainda em relação à análise da decomposição térmica, destacam-se dois modos de atuação dos RC, nomeadamente de diluição, através da libertação de água para a fase gasosa, e a formação de barreira protetora, pela passagem dos complexos originais do domínio *hydroxo* para *oxo*, originando compostos oxidados. Assim, como o hidróxido de alumínio sintetizado com 0,50 M de precursor foi aquele que apresentou uma maior perda de massa, é aquele que potencia o maior efeito de diluição e o menor efeito de abafamento, uma vez que é o que apresenta uma menor quantidade percentual de resíduo. Para além disto, da análise de calorimetria, esta amostra foi a que obteve o maior calor de degradação e, portanto, apresenta uma maior capacidade de absorção de calor em contexto ataque a chama.

Já no hidróxido de magnésio os efeitos são semelhantes para ambas as concentrações de precursor; para a diferença de 10 vezes em concentração de precursor observa-se uma diferença de 2 % em resíduo, concluindo-se assim, que os tamanhos das partículas para o hidróxido de magnésio não têm uma grande influência na perda de massa da decomposição térmica destas. Contudo, da calorimetria a amostra obtida a 1,0 M atingiu o maior valor de calor absorvido (de todas as amostras estudadas).

Para concluir esta análise, são apresentadas na Tabela 17 as percentagens mássicas residuais de cada um dos RC em estudo.

**Tabela 17** – Percentagem mássica residual para cada amostra em estudo

	Hidróxido de alumínio			Hidróxido de magnésio	
	0,25 M	0,50 M	1,00 M	0,10 M	1,00 M
<b>Resíduo (%)</b>	63,3	56,6	58,9	65,1	67,6

O resíduo representa a quantidade de massa que fica no cadinho após as partículas se terem decomposto termicamente. Assim, globalmente, tendo um resíduo superior para o hidróxido de magnésio, afigura-se que o efeito físico na criação de uma barreira protetora seja superior neste. Por sua vez, o hidróxido liberta mais material para a fase gasosa, assim, espera-se que as de hidróxido de alumínio tenham um maior efeito de diluição do combustível e de reação com a chama.

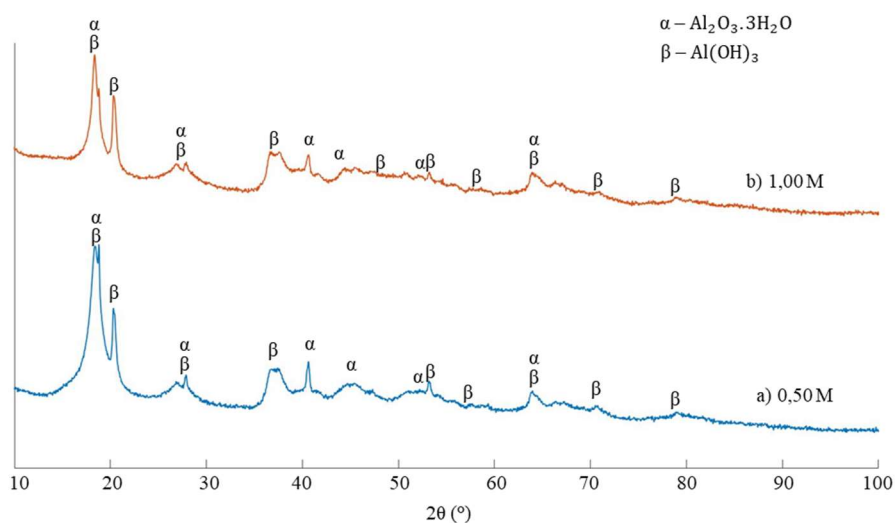
De acordo com os recursos disponíveis, foram selecionadas duas amostras de cada hidrato de metal para as análises seguintes. A amostra excluída foi a das partículas de hidróxido de alumínio obtidas com a concentração de 0,25 M de precursor, uma vez que esta amostra apresenta valores relativamente piores à amostra de 0,50 M, embora idênticos. Contudo, estas têm um maior conteúdo de resíduo, aproximando-as mais do resíduo observado no hidróxido de magnésio.

## 4. Resultados e Discussão

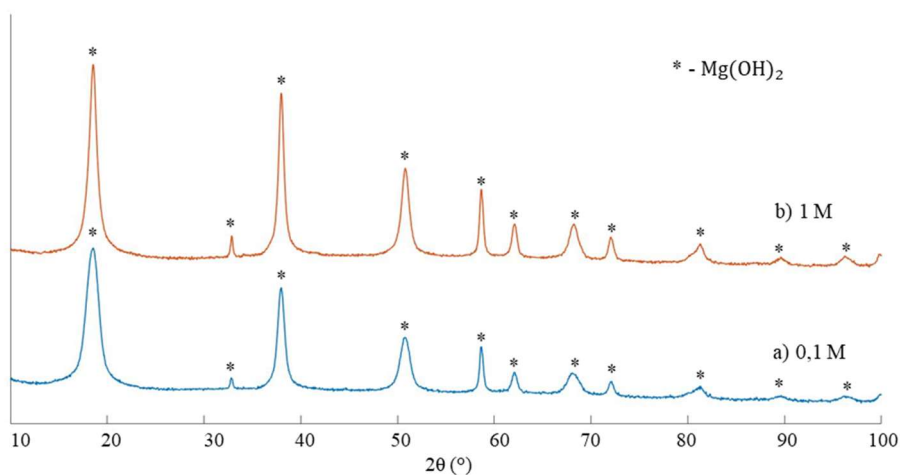
### 4.3. Fases constituintes dos RC

Os difratogramas característicos de cada amostra apresentam-se nas Figuras 9 e 10, para as partículas de hidróxido de alumínio e de hidróxido de magnésio, respectivamente. Nesta secção (4.3.), não devem ser confundidas as fases  $\alpha$  e  $\beta$  com os ângulos da rede cristalina  $\alpha$  e  $\beta$ .

Nos difratogramas da Figura 9 foram identificadas duas fases cristalinas, a fase  $\alpha$  e  $\beta$ , que são polimorfismos do hidróxido de alumínio, conhecidos por *gibbsite* e *bayerite*, respectivamente. Ainda, na Figura 9 não é muito perceptível, no entanto, a fase  $\beta$  existe em maior quantidade e tem uma estrutura mais cristalina. As diferenças nas duas fases está na disposição das camadas de oxigénio na rede cristalina.



**Figura 9** – Difratogramas das estruturas cristalinas presentes nas partículas de hidróxido de alumínio obtidas com as concentrações de precursor: a) 0,50 M e b) 1,00 M.



**Figura 10** – Difratogramas das estruturas cristalinas presentes nas partículas de hidróxido de magnésio obtidas com as concentrações de precursor: a) 0,10 M e b) 1,00 M.

Para complementar o estudo da cristalinidade, na Tabela 18 são apresentados os resultados obtidos respeitantes ao tamanho do cristal e aos parâmetros de rede, para cada uma das amostras estudadas, juntamente com os dados de referência fornecidos pelo ICDD.



**Tabela 18** – Parâmetros da rede cristalina obtida para cada amostra estudada por DRX.

	Concentração de precursor (M)	Fase	Fórmula química	Tamanho do cristal (nm)	Sistema cristalino	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
hidróxido de alumínio	0,50	$\alpha$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7,7	monoclínico	9,7	5,1	8,6	95,0
		$\beta$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	75,7	monoclínico	5,1	8,7	4,7	89,7
	1,00	$\alpha$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12,3	monoclínico	9,7	5,1	8,7	95,6
		$\beta$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	47,1	monoclínico	5,1	8,7	4,7	89,6
	Referência ICDD	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			monoclínico	9,7	5,1	8,6	94,6
		$\beta - \text{Al}(\text{OH})_3$			monoclínico	5,1	8,7	4,7	90,3
hidróxido de magnésio	0,10	-	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	11,2	hexagonal	3,1	3,1	4,8	-
	1,00	-	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	18,2	hexagonal	3,1	3,1	4,8	-
	Referência ICDD		$\text{Mg}(\text{OH})_2$		hexagonal	3,1	3,1	4,8	-

Para além das duas fases identificadas no hidróxido de alumínio, a amostra obtida a 0,50 M de precursor revela picos ligeiramente mais definidos, revelando que a amostra obtida com menor concentração tem uma maior cristalinidade.

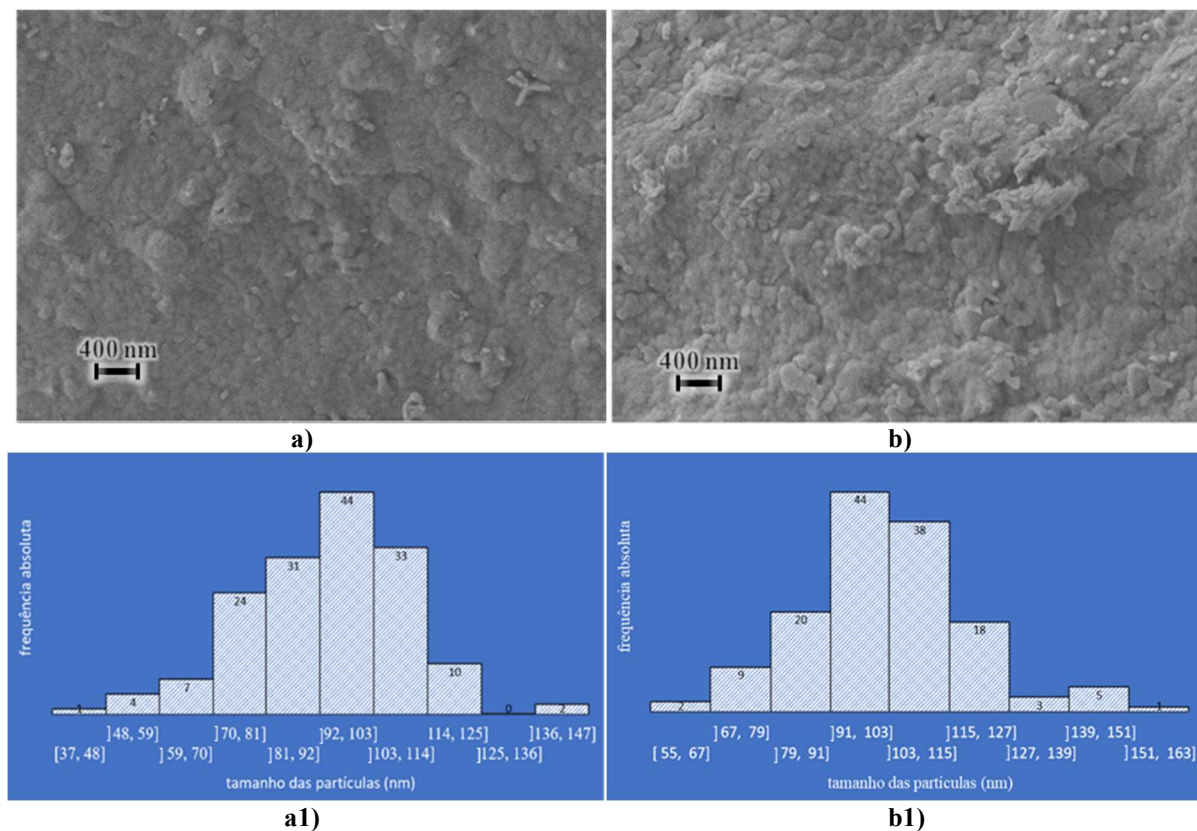
Completando a análise das amostras de hidróxido de alumínio, observando os parâmetros de rede, as estruturas obtidas correspondem aos dados de referência da ICDD, Tabela 18, seja para as fases  $\alpha$  ou  $\beta$ . Apresentam apenas uma diferença não significativa no ângulo  $\beta$ . A razão de não aparecerem os restantes ângulos tem a ver com o sistema cristalino, sendo os ângulos  $\alpha$  e  $\gamma$  iguais a  $90^\circ$  no sistema monoclínico. A diferença de tamanhos de grão entre fases para ambas as amostras de hidróxido de alumínio não são proporcionais. Sendo assim, conclui-se que a diferença de concentrações no precursor afeta o tamanho do cristal, obtendo-se um aumento do tamanho de grão da fase  $\beta$  com a diminuição da concentração do precursor (e vice-versa para a fase  $\alpha$ ).

Para o hidróxido de magnésio, obteve-se unicamente uma fase, cuja estrutura cristalina corresponde à brucite. Fazendo uma análise análoga ao hidróxido de alumínio, na Figura 10 observa-se que a estrutura mais cristalina pertence à amostra obtida a 1,00 M, o que se confirma pelo tamanho de grão (Tabela 18). Relativamente aos parâmetros de rede, as estruturas obtidas para as amostras estudadas correspondem aos dados da fase de referência. Neste caso, os ângulos são omitidos porque se encontram definidos para o sistema hexagonal, assim:  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ .

#### 4.4. Morfologia dos pós sintetizados

Na Figura 11 são apresentadas as: a) e b) morfologias e a1) e b1) distribuição de tamanhos das amostras obtidas com 0,50 M e 1,00 M de precursor de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , respetivamente. Na Figura 13 são apresentados os mesmos resultados para as amostras obtidas com 0,10 M e 1,00 M de precursor de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

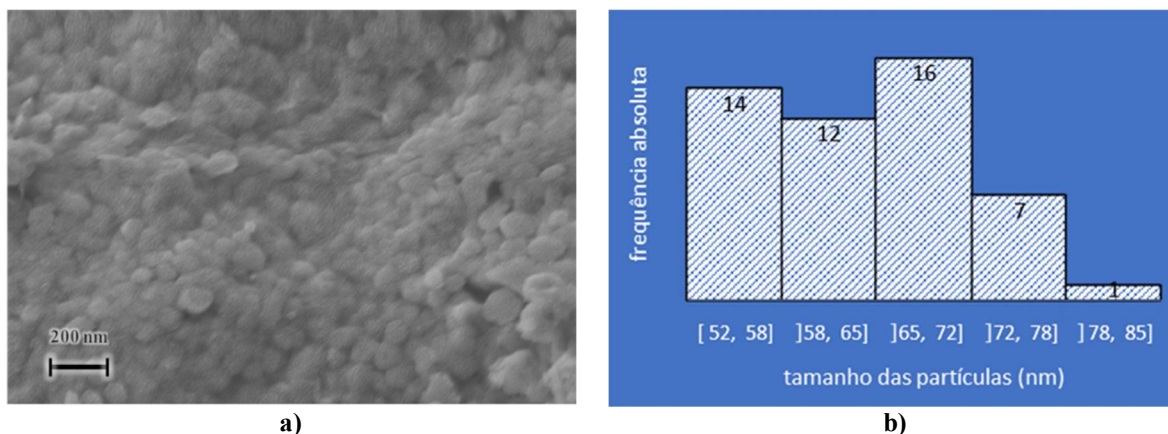
#### 4. Resultados e Discussão



**Figura 11** – Imagens de SEM das partículas de hidróxido de alumínio obtidas com as concentrações de precursor de: a) 0,50 M e b) 1,00 M; e (a1) (b1) respectivas distribuições de tamanho das partículas.

A Figura 11 revela que as partículas de hidróxido de alumínio estão bastante agregadas umas às outras, e apresentam uma morfologia arredondada. Destas imagens foram analisados a distribuição de tamanhos de partículas, obtendo os histogramas (Figura 11a1 e b1). Dado que a moda se encontra entre os 92 e 103 nm para ambas as concentrações, conclui-se que não há uma forte relação entre a concentração do precursor e o tamanho de partículas obtido para os valores testados. Na Seção 4.1., da análise por DLS, verificou-se que os tamanhos médios apresentados para estas partículas foram 159,5 nm para a amostra de 0,50 M e 137,9 nm para a de 1,00 M, valores esses superiores aos apresentados nos histogramas. Isto seria de esperar dado que a técnica DLS mede o diâmetro hidrodinâmico e, também, há efeito de aglomerados no resultado do DLS. Além disso, ambas as amostras apresentaram gamas de tamanho idênticas, apresentando a sua moda para valores perto de 100 nm. Como o tamanho das partículas não se revelou num fator determinante, assume-se que a agregação causada pelo aumento de concentração tenha sido a causa para um pior desempenho na análise térmica (*vd.* Seção 4.2.).

Para as partículas obtidas com precursor 1,00 M foram ainda encontradas partículas de tamanho inferior, no canto superior direito da Figura 11b), sendo mais esbranquiçadas que as restantes. Para observar melhor esta particularidade foi analisada uma imagem obtida a 50000x, apresentada na Figura 12. Apesar de apresentar uma distribuição aparentemente incompleta, a grande incidência dos diâmetros de partícula localiza-se desde os 52 aos 72 nm.



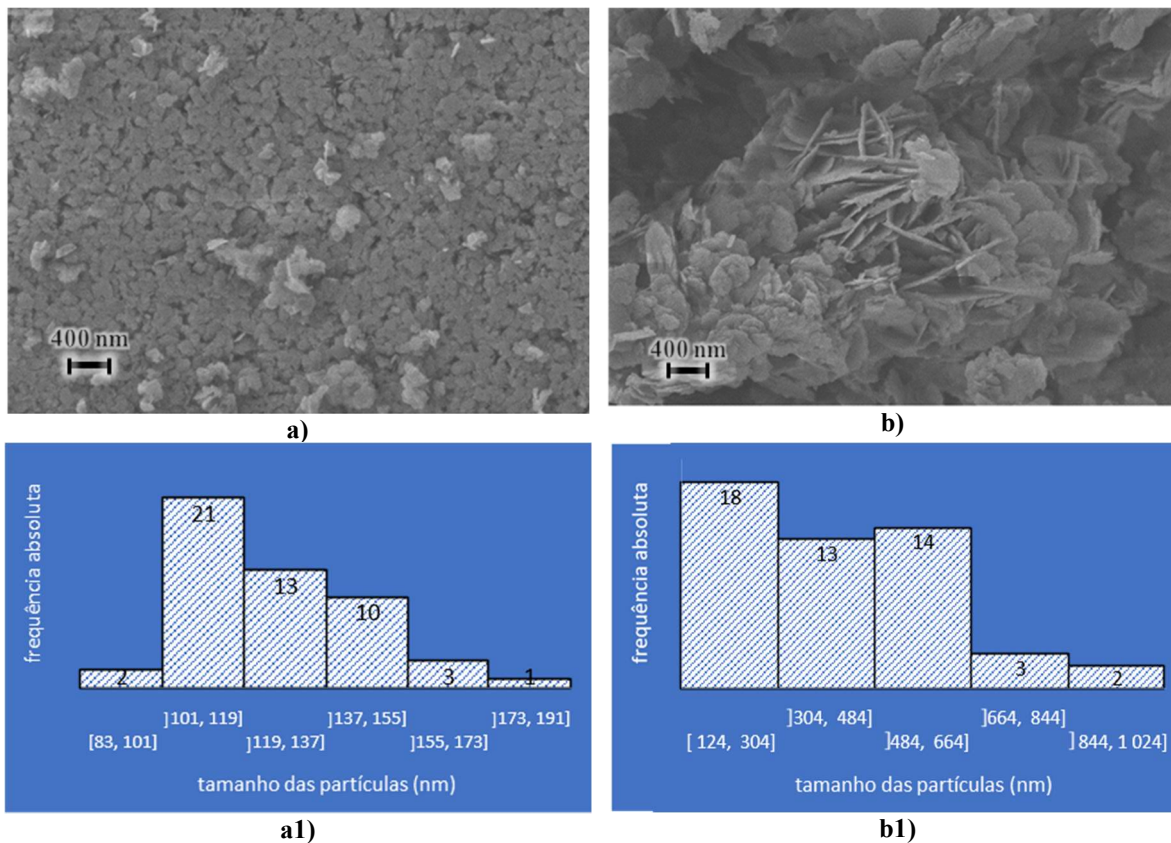
**Figura 12** – Imagem obtida com uma ampliação de 50000x para a amostra a) hidróxido de alumínio obtido com uma concentração de 1,00 M de precursor e b) respectiva distribuição de diâmetros de partícula.

Apesar da observação de duas fases, os diâmetros não correspondem com o tamanho de cristais observados na análise por DRX (*vd.* Secção 4.3.), o que significa que as partículas são constituídas por vários grãos.

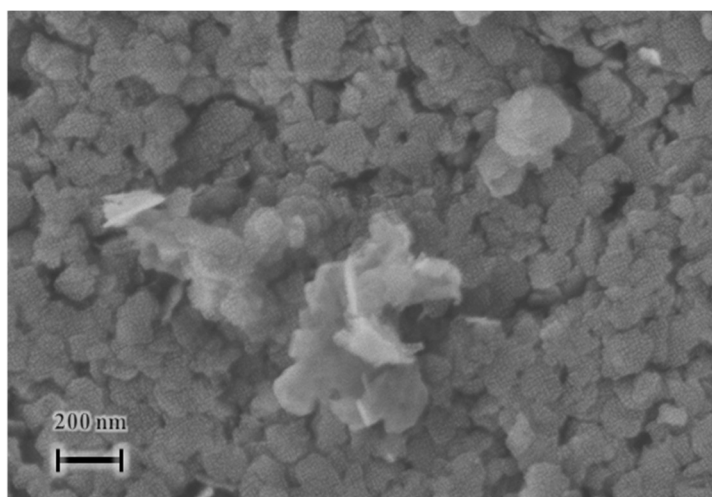
Analogamente, fez-se a análise para o hidróxido de magnésio. Neste caso, as estruturas hexagonais obtidas pelo DRX (*vd.* Secção 4.3.) revelaram uma estrutura em forma de folhas. Na Figura 13a) temos partículas visualmente de tamanho inferior quando comparadas com as observadas na Figura 13b); para além disso, não são visíveis partículas arredondadas neste último caso e os tamanhos apresentam maior dispersão. Isto é confirmado pelos histogramas, Figuras 13a1) e 13b1).

Na Figura 13a) é perceptível a presença de partículas que são menores, e outras maiores que apresentam uma morfologia idêntica às da amostra de 1,00 M. De forma a facilitar a análise morfológica, foi feita uma aproximação com uma ampliação de 50000x, exibida na Figura 14. Nesta, verifica-se que o crescimento morfológico é composto por partículas mais pequenas que dão base para que estruturas maiores se disponham sobre elas. Assim, independentemente do diâmetro obtido, as partículas maximizam a área de superfície na forma de folhas e, portanto, têm uma maior área reacional, explicando assim, a razão do melhor desempenho obtido no tratamento térmico (*vd.* Secção 4.2.)

#### 4. Resultados e Discussão



**Figura 13** – Imagens de SEM das partículas de hidróxido de magnésio obtidas com as concentrações de precursor de: a) 0,10 M e b) 1,00 M; e (a1) (b1) respectivas distribuições de tamanho das partículas.



**Figura 14** – Imagem obtida com uma ampliação de imagem de 50000x para as partículas de hidróxido de magnésio obtidas com 0,10 M de precursor.

Dos resultados exibidos até ao momento, foi selecionada uma amostra de cada tipo de RC sintetizado para testar nos ensaios em contexto de incêndio. Constatou-se que as amostras com maior potencial são as de 0,50 M de precursor para o hidróxido de alumínio e a de 1,00 M de precursor para o hidróxido de magnésio. Contudo, visto que o rendimento do hidróxido de magnésio é muito baixo, no caso desta amostra, prosseguiu-se o estudo com a amostra de 0,1 M de precursor.

#### 4.5. Desempenho dos RC selecionados em testes laboratoriais de incêndio

Caracterizadas as amostras em estudo e selecionadas as amostras com melhor potencial para RC, procedeu-se à avaliação destas com fogo. Os resultados correspondem a quatro tipos de ensaios realizados: i) padrão; ii) com água; iii) com hidróxido de alumínio; iv) com hidróxido de magnésio.

##### 4.5.1. Aspectos relevantes dos ensaios laboratoriais dos RC na atenuação da frente de chamas

Utilizando o procedimento elaborado (*vd.* Secção 3.2.5), foram registados os tempos,  $t$ , que a frente de chama demorava a alcançar cada percurso de 25 cm, Tabela 19.

**Tabela 19** – Resultados obtidos dos tempos cumulativos para os ensaios de fogo com RC.

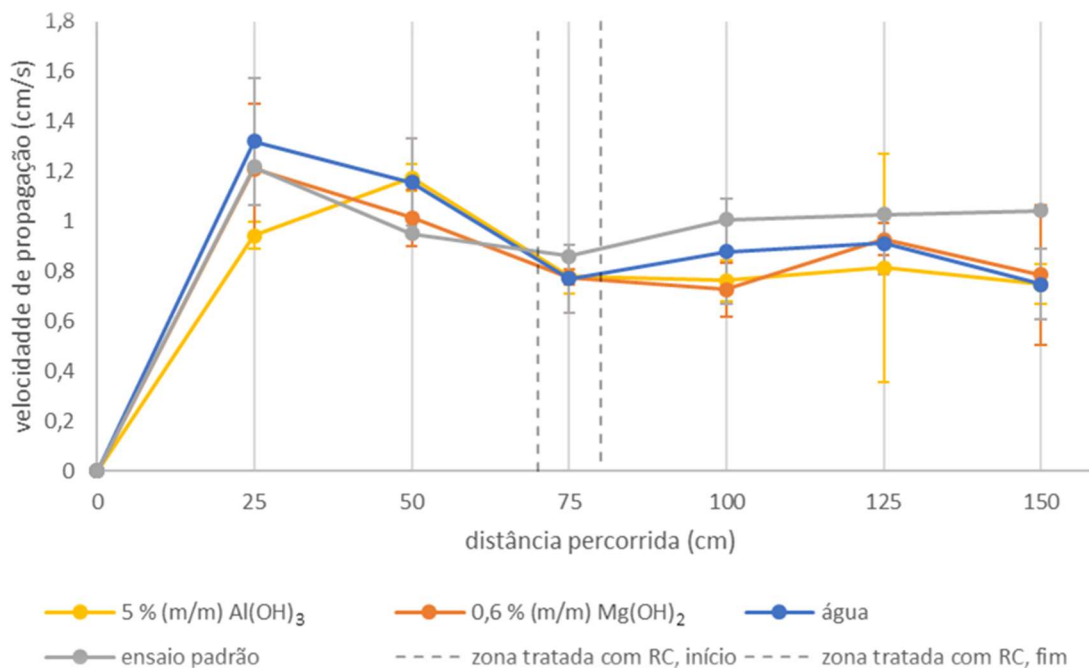
Retardante	Ensaio	$t_{25\text{ cm}}$ (s)	$t_{50\text{ cm}}$ (s)	$t_{100\text{ cm}}$ (s)	$t_{125\text{ cm}}$ (s)	$t_{150\text{ cm}}$ (s)	$t_{175\text{ cm}}$ (s)
Padrão (s/ retardante)	-	20,55	46,89	76,00	100,86	125,22	149,21
Água	1	17,32	38,63	76,60	100,03	125,65	155,57
	2	24,35	50,09	84,45	122,96	155,60	198,44
	3	16,79	35,70	62,82	89,98	115,15	145,53
						<b>média</b>	166,51
						<b>desvio padrão</b>	28,10
Hidróxido de alumínio (0,50 M de precursor)	1	27,05	49,57	81,48	118,35	143,05	181,19
	2	27,82	48,57	78,17	107,83	129,85	161,06
	3	24,88	45,59	80,98	113,78	199,72	231,66
						<b>média</b>	191,30
						<b>desvio padrão</b>	36,37
Hidróxido de magnésio (0,10 M de precursor)	1	27,37	55,67	86,48	116,73	142,93	166,21
	2	17,61	41,00	74,07	114,95	144,23	192,99
	3	19,37	42,33	75,21	108,92	134,61	167,11
						<b>média</b>	175,44
						<b>desvio padrão</b>	15,21

Perante os resultados obtidos na Tabela 19, em primeira análise, são apresentados os tempos acumulados para cada ensaio, observando-se através do desvio padrão que, apesar dos ensaios serem realizados em condições idênticas, estão sempre sujeitas a uma grande variabilidade, variando desde  $\pm 15,21$  s, no caso dos ensaios com hidróxido de magnésio, até  $\pm 36,37$  s, nos ensaios com hidróxido de alumínio. Esta influência de resultados está associada em grande parte à homogeneização do combustível na mesa de ensaio e posterior uniformização do RC na área de tratamento. Também o teor do combustível é variável ao longo do dia.

#### 4. Resultados e Discussão

Ainda assim, podem-se tirar as primeiras ilações quanto à eficácia dos retardantes estudados: os ensaios do hidróxido de alumínio foram aqueles que obtiveram o maior tempo cumulativo médio (191,3 s), e portanto, foi aquele que apresentou o maior tempo de retardância da chama, seguido dos ensaios do hidróxido de magnésio (- 16 s), da água (- 25 s), e do padrão (- 42 s), já expectável, visto que este ensaio não sofreu nenhum tratamento.

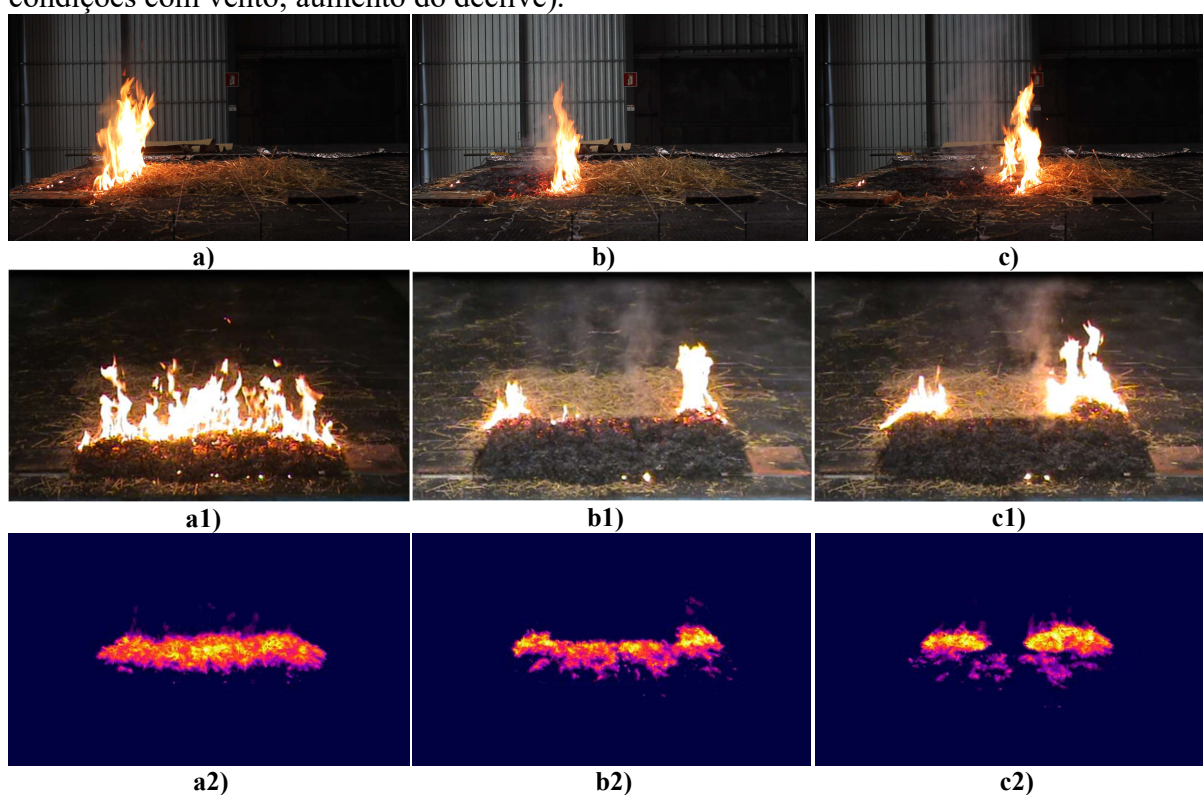
Para comparar as diferenças entre ensaios e tirar ilações sobre as alterações da frente de chama na zona tratada com RC, é apresentado na Figura 15 o perfil de velocidades médias obtido em cada tipo de ensaio.



**Figura 15** – Perfis de velocidade média de propagação ao longo da distância percorrida pela frente da chama.

Analisando os perfis adotados em cada 25 cm percorridos, observa-se que nos primeiros 25 cm dá-se o maior desenvolvimento de chama, atingindo os valores máximos de velocidade média para cada tipo de ensaio. Dos 25 ao 50 cm a chama começa a estabilizar o seu perfil, entrando em equilíbrio com o meio envolvente. Dos 50 aos 100 cm apresenta-se a zona de interesse, uma vez que a zona tratada com retardantes localiza-se entre os 70 e os 80 cm; assim, entre os 50 e os 75 cm verifica-se uma perda de velocidade explicada pelo primeiro contacto com a zona de retardância, que é uma zona que faz a chama perder toda a altura na sua frente. Estes fenómenos são ilustrados com fotografias, apresentadas na Figura 16, da zona de interesse. Dos 100 aos 125 cm, a chama atinge um novo equilíbrio definindo um novo perfil de velocidade cuja velocidade de propagação não consegue atingir o máximo atingido antes da zona tratada com retardante. Após os 125 cm a chama acaba por perder velocidade, uma vez que há uma redução de comburente na fase final de ensaio. Deve notar-se que no ponto 100 cm, os ensaios em que foram usados RC obtiveram as velocidades mais baixas quando comparado com os de referência.

As imagens apresentadas na Figura 16 correspondem ao ensaio do hidróxido de alumínio, no entanto, são representativas dos ensaios realizados com água e com os outros retardantes. As Figuras 16a1, b1 e c1 mostram claramente o efeito do produto retardante, com uma quase total extinção da propagação de chama quando atinge a área de aplicação do RC, verificando-se de forma idêntica nos restantes ensaios. Com isto, o avanço das chamas faz-se através das zonas laterais não tratadas. As zonas laterais à zona tratada com RC, apesar de serem introduzidas para simular uma zona de tratamento em contexto de incêndio, comprometem os resultados obtidos, uma vez que a frente da chama avança por estes locais e afeta as próximas medições. Assim, nesta fase e para ensaios futuros, sugere-se que o retardante seja aplicado em todo o comprimento da área definida, para poder ser feita uma análise mais rigorosa do efeito do retardante. Posteriormente, deve ser feita a análise a condições externas (*i.e.* simulação em condições com vento; aumento do declive).



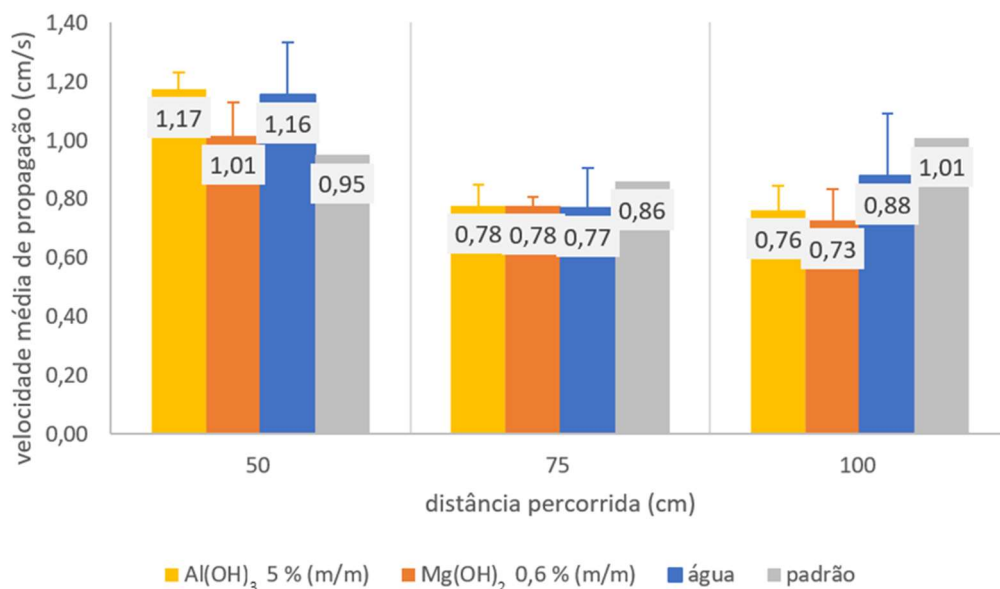
**Figura 16** – Fotografias da propagação de chama aos (a) 25 cm, (b) 50 cm e (c) 100 cm, relativas ao primeiro ensaio tratado com 5% (m/m) de hidróxido de alumínio. Na primeira linha de fotografias são apresentadas imagens laterais, na segunda linha imagens frontais em plataforma e na terceira as imagens térmicas obtidas por câmara de infravermelhos.

Para se poder fazer uma análise mais concreta às velocidades médias obtidas, na Figura 17 é apresentado uma aproximação da Figura 15 na zona de interesse, através de um gráfico de barras, representando as velocidades médias obtidas em cada um dos ensaios-tipo, onde as diferenças entre estes estão mais perceptíveis.

Quanto à zona de interesse apresentada na Figura 17, sobressai um pormenor no ensaio padrão, observando-se que ele perde velocidade entre os 50 e os 75 cm, com duas explicações possíveis: i) como os ensaios foram repetidos na mesma mesa laboratorial, a zona de retardância poderia estar mais fria que a restante, atrasando assim a chama; ii) o mínimo da velocidade da chama

#### 4. Resultados e Discussão

para o procedimento adotado é atingido aos 75 cm. Este dado é importante porque permite perceber que os resultados são afetados a condições externas que não puderam ser eliminadas, tendo em conta o tempo e os recursos disponíveis. Além disso, este ensaio só foi realizado uma vez.



**Figura 17** – Gráfico de barras da velocidade de propagação na zona de interesse.

Nos ensaios restantes, os valores idênticos para 75 cm são afetados pelo avanço da frente da chama pelas laterais à zona de aplicação de RC. Em futuros ensaios, deve ser garantido que estes são realizados nas mesmas condições de superfície e que o RC seja espalhado numa área que ocupe o comprimento da mesa de ensaio.

Como referido anteriormente, e pelo observado na Figura 16, em todos os tipos de ensaios (exceto no ensaio padrão) foi verificada perda da força da chama, tendo esta continuado pelas zonas laterais não tratadas, resultando numa velocidade praticamente igual ( $\approx 0,78$  s), em que a única relação entre os ensaios é a presença de água (água canalizada e água ultrapura para os RC). A partir dos 75 cm, apesar das condicionantes das zonas laterais, é efetivamente a zona onde se verifica que há um atraso da propagação da chama unicamente para os RC em estudo, tendo os restantes aumentado a sua velocidade. A redução neste parâmetro foi superior no hidróxido de magnésio. Para suportar esta análise, também os resultados obtidos da análise térmica dos RC (*vd.* Secção 4.2.) devem ser considerados, nomeadamente do hidróxido de magnésio ter uma maior variação de entalpia, ou seja, uma maior absorção de calor (DSC), explicando o facto do hidróxido de magnésio ter tido uma maior atenuação da velocidade de propagação da chama.

Após a realização dos ensaios, foram registadas as massas da palha que ficou por arder, antes e depois de ser submetida a tratamento térmico a 100 °C durante 24 h, para determinação do teor de humidade da palha, Tabela 20.



**Tabela 20** – Teor de humidade da palha que não ardeu após cada ensaio realizado.

Produto retardante	após	$m_{NA,1}$ (g)	$m_{NA,2}$ (g)	$m_{NA,3}$ (g)	média	desvio padrão	Teor de humidade (%)
Água	ensaio	27,25	5,75	12,39	15,13	11,01	19,33 ± 10,69
	estufa	21,00	5,33	8,95	11,76	8,20	
Hidróxido de alumínio 5 % ( m/m)	ensaio	15,85	0,87	9,96	8,89	7,55	9,96 ± 6,03
	estufa	13,20	0,80	9,45	7,82	6,36	
Hidróxido de magnésio 0,6 % (m/m)	ensaio	26,44	18,75	8,84	18,01	8,82	18,31 ± 4,22
	estufa	20,78	14,60	7,56	14,31	6,61	

$m_{NA,i}$  – massa que não ardeu, no ensaio  $i$ .  $i \in [1, 2, 3]$

O teor de humidade permite-nos avaliar se existe alguma relação entre o mesmo e a velocidade observada na Figura 17, nomeadamente no efeito de retardância diferenciador em 100 cm. Dado que o teor de humidade é calculado através da massa de palha que não ardeu e uma vez que este é superior no ensaio tratado com água, conclui-se que um tratamento só com água permite uma maior absorção de água na palha que os RC em estudo. Este efeito poderá ser explicado pelos equilíbrios atingidos pelos efeitos físicos e químicos dos RC na chama que, apesar de apresentarem uma menor absorção, revelam um efeito que se estende desde a zona de tratamento (70-80 cm) até ao novo desenvolvimento de chama observado aos 100 cm.

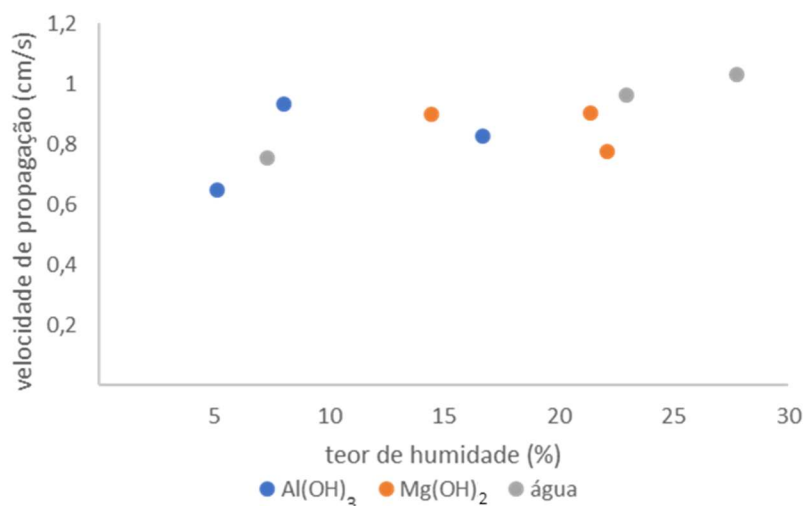
O segundo ensaio do hidróxido de alumínio é muito diferente aos restantes, tendo ardido praticamente todo o combustível. Ou por razões de má aplicação do RC, ou pelo RC ter perdido eficiência devido a um mau condicionamento, este ensaio resultou num pior desempenho relativo. Contudo, este ensaio foi considerado para análise.

Nesta fase, conclusões acerca do teor de humidade com a velocidade de propagação podem ser precipitadas, no entanto, entre os RC, uma maior redução de velocidade entre os 75 e os 100 cm é acompanhada por um maior teor de humidade na massa. Na Figura 18 é apresentada a relação entre a velocidade e o teor de humidade, considerando os valores registados para estes três ensaios de cada tipo.

Assim, tendo apenas três ensaios para cada amostra, e com uma grande variabilidade associada é difícil retirar conclusões inequívocas. Assim, parece não existir uma relação entre estes parâmetros.

Um dos fatores que afeta a variabilidade e a comparação entre ensaios são as temperaturas observadas das chamas. Assim, na Tabela 21 são apresentadas as variações de temperatura ao longo do ensaio.

#### 4. Resultados e Discussão



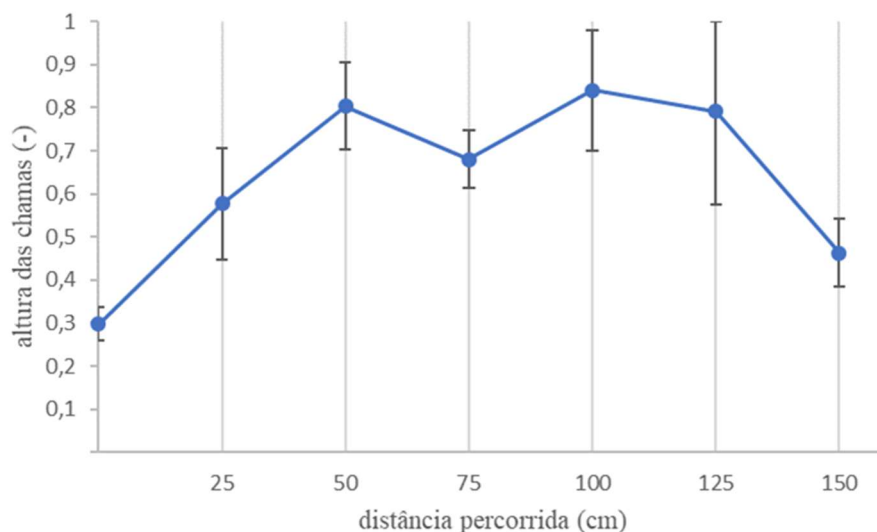
**Figura 18** – Relação observada entre a velocidade de propagação de chama e a umidade obtida para cada ensaio realizado.

Das variações de temperatura observadas verifica-se que o efeito de arrefecimento endotérmico é, efetivamente, superior no hidróxido de magnésio, confirmando uma maior redução de temperatura na chama, seguido do hidróxido do alumínio e por fim a água, tal como esperado da análise térmica (vd. Secção 4.2.)

**Tabela 21** – Temperaturas máximas e mínimas observadas para cada tipo de ensaio.

Produto retardante	$T_{\text{máx}}$ (°C)	$T_{\text{min}}$ (°C)	$\Delta T_{\text{médio}}$ (°C)
Água	$740 \pm 42$	$657 \pm 46$	83
Hidróxido de alumínio 5% (m/m)	$815 \pm 7$	$723 \pm 18$	92
Hidróxido de magnésio 0,6 % (m/m)	$787 \pm 25$	$673 \pm 33$	114

Estava previsto no presente trabalho verificar as alterações provocadas pelo RC na altura das chamas. Contudo, devido a falhas técnicas na câmara lateral, só se conseguiu analisar a altura correspondente aos ensaios do hidróxido de alumínio, na Figura 19. Destes ensaios, para além de alguma variabilidade associada a cada medição, verifica-se realmente que existe uma diminuição de altura aos 75 cm, contudo, essa altura é a altura visível em apenas um dos lados do ensaio, e além disso, corresponde à altura de chama que avançou pelas laterais (ver Figura 16b1)).



**Figura 19** – Registo das alturas médias da chama nos ensaios respetivos do hidróxido de alumínio

#### 4.5.2. Avaliação dos parâmetros

Neste capítulo, é feita uma continuação da avaliação dos testes laboratoriais para controlo de chamas, mas em vez de uma perspetiva informativa de aspetos relevantes que foram observados ao longo dos ensaios, passamos à avaliação de parâmetros que caracterizam o fator de redução da chama provocada pelos RC,  $\eta$  (vd. Secção 2.7.). Os resultados obtidos para cada produto retardante podem ser observados na Tabela 21.

**Tabela 22** – Parâmetros relacionados com a avaliação do fator de redução da chama.

Produto retardante	$t_{\text{final}}$ (s)	$ROS$ ( $10^{-2}$ m/s)	Redução $_{ROS}$ (%)	$m_{ci}^*$ ( $10^{-3}$ kg)	$m_{cf}$ ( $10^{-3}$ kg)	Área de retardância ( $m^2$ )	$cc$ , ( $kg/m^2$ )	$I_c$ (kW/m)	$\eta$ (%)
Padrão <sub>0</sub>	149,2	1,0	-		4,0		0,6	97,6	-
Água	166,5	0,9	10,4		7,8		0,5	81,4	16,6
Al(OH) <sub>3</sub> 5 % (m/m)	191,3	0,8	22,0	60,00	14,3	0,1	0,5	62,0	36,4
Mg(OH) <sub>2</sub> 0,6 % (m/m)	175,4	0,9	14,9		10,6		0,5	73,2	25,0

$ROS$  – velocidade de propagação (rate of spread)

$m_{ci}$  – massa de combustível inicial

$m_{cf}$  – final (após ensaio)

\* massa teórica que estaria na zona de retardância através de uma distribuição homogénea da palha.

$cc$  – consumo específico de combustível

$I_c$  – intensidade da chama

$\eta$  – fator de redução da chama

Fazendo a análise da redução na velocidade de propagação, o hidróxido de alumínio teve maior atraso (menor  $ROS$ ), conseqüentemente teve uma maior redução percentual de velocidade de propagação (22,0 %). Obtiveram-se valores inferiores para o hidróxido de magnésio (14,9 %)

#### 4. Resultados e Discussão

e para a água (10,4 %), mas, ainda assim, melhores para o hidróxido de magnésio, em relação à água.

O consumo específico de combustível,  $cc$ , apresenta-se com valores idênticos e baixos. No reportado em Àgueda *et al.* (2011) afirma-se que devido ao combustível utilizado (palha), a sua contribuição não é importante quando comparada com o que acontece em todo o processo de combustão, até porque a palha tem uma proporção área de superfície-volume elevada. Caso as diferenças fossem mais visíveis poderia ser avaliado o efeito de diluição do combustível fazendo um paralelismo com o obtido na análise térmica (*vd.* Secção 4.2.), uma vez que com a diminuição do resíduo há um aumento da libertação percentual de grupos -OH.

Como há uma paridade de variação entre a velocidade de propagação e o consumo específico de combustível, a intensidade da chama,  $I_c$ , também apresenta a mesma ordem de variação de intensidade. Assim, como a eficiência de redução é consequência de todos os parâmetros, nomeadamente da relação entre a razão de intensidades dos RC com o ensaio padrão, obteve-se um fator de redução da chama de 16,6 % para a água, 36,4 % para o hidróxido de alumínio e 25,0 % para o hidróxido de magnésio. Para trabalhos futuros, e adotando a mesma metodologia de ensaio, deve ser adquirido fosfato de diamónio (RC referência) a 10,6 % (m/m), para comparar o fator de redução, sendo que o indicado pela USDA é que a eficiência de um novo produto RC precisa de ter um desempenho de, pelo menos, 10,6% da eficácia do de referência.

## 5. Conclusões e Trabalhos Futuros

Em primeiro lugar, concluir-se que se conseguiu cumprir o objetivo de sintetizar um produto que produz efeito enquanto RC. Os RC estudados foram o hidróxido de alumínio e o hidróxido de magnésio, devido ao seu baixo impacto ambiental, à sua baixa toxicidade, ao seu baixo custo, à sua disponibilidade e à facilidade de produção, sendo avaliados enquanto RC de longa duração.

A técnica adotada para síntese destes materiais foi a sol-gel/co-precipitação. A utilização dos dois termos encontra-se na ambiguidade de etapas comuns. Após serem utilizados como concentração de precursor (nitratos de alumínio ou magnésio) 0,10 M, 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M e 1,00 M para sintetizar cada um dos RC, no caso do hidróxido de alumínio obtiveram-se rendimentos superiores nas partículas sintetizadas com 0,25 M e 0,50 M de precursor (na ordem dos 60 %), e para o hidróxido de magnésio, o rendimento diminuiu com o aumento da concentração de precursor, de 77,2 % (0,10 M) a 1,7 % (1 M). A estabilidade da suspensão de hidróxido de alumínio em água é superior à de hidróxido de magnésio. Uma das sugestões para aumentar este rendimento poderá passar por dar mais tempo de reação antes de ser feita a lavagem da suspensão obtida, para permitir que o pH de toda a suspensão seja uniforme e superior a 12,2. Outro dos fatores que apresentou relevância ao longo da síntese foi o aumento de viscosidade das suspensões com o aumento do pH pelo que poderá ser relevante avaliar qual o valor ótimo de pH para sintetizar cada um dos RC, sendo assim outra forma de estabelecer a metodologia de síntese mais indicada. Os tamanhos mínimos médios foram observados nas partículas obtidas com uma concentração de precursor entre 0,50 M e 1,00 M para o hidróxido de alumínio e com a concentração de precursor de 1,00 M para o hidróxido de magnésio.

Com base no tamanho médio de partículas e rendimento observados, foram selecionadas três amostras de hidróxido de alumínio (concentração de precursor: 0,25 M; 0,50 M; 1,00 M) e duas de hidróxido de magnésio (concentração de precursor: 0,10 M; 1,00 M) para a análise térmica, observando que os calores absorvidos na decomposição térmica são superiores nas partículas de hidróxido de alumínio obtidas com 0,5 M de precursor e nas de hidróxido de magnésio obtidas com 1,00 M. Assim, é recomendado que se façam estudos que rentabilizem o rendimento das partículas de hidróxido de magnésio para concentrações superiores devido ao potencial que estas apresentam. Da análise de termogravimetria verificou-se, ainda, que o resíduo percentual mássico é ligeiramente superior nas partículas de hidróxido de magnésio, contribuindo para um maior efeito físico e químico de barreira protetora em contacto com chamas, enquanto que a contribuição do hidróxido de alumínio é superior no efeito físico de diluição do combustível.

Descartando a amostra de 0,25 M de precursor no caso do hidróxido de alumínio, foram analisadas as fases constituintes dos RC em estudo. Nas partículas de hidróxido de alumínio estudadas encontraram-se duas fases ( $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\beta$  -  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), com sistemas cristalinos monoclinicos e maior tamanho de grão na fase  $\beta$ . No hidróxido de magnésio há unicamente

## 5. Conclusões e Trabalhos Futuros

uma fase, que corresponde à brucite, cujo sistema cristalino é hexagonal. Pode-se concluir que a diferença de concentrações no precursor de hidróxido de alumínio afeta o tamanho do cristal, obtendo-se um aumento do tamanho de grão da fase  $\beta$  com a diminuição da concentração do precursor (e vice-versa para a fase  $\alpha$ ); no hidróxido de magnésio um aumento de concentração no precursor provoca um ligeiro aumento do grão.

Através de SEM puderam ser observadas as estruturas morfológicas e a distribuição de tamanhos respectivas. Do observado, concluiu-se que as partículas de hidróxido de alumínio são arredondadas e, além disso, encontram-se bastante agregadas, sendo mais evidente a agregação na obtida com 1,00 M de precursor, podendo ser esse o fator que levou a que esta amostra tenha tido um pior desempenho térmico. A concentração utilizada de precursor não teve influência nos tamanhos obtidos, obtendo-se partículas entre 90 e 105 nm. Seria vantajoso explorar formas de sintetizar as partículas de hidróxido de alumínio sem que estas se agreguem. As partículas de hidróxido de magnésio apresentam uma estrutura em forma de folhas, maximizando assim a área de superfície e atribuindo-lhes uma maior área reacional. O facto de as folhas serem maiores nas partículas obtidas a 1,00 M fez com que tivessem um melhor desempenho térmico. Uma análise interessante seria realizar a medição da área superficial específica (*i.e.*, método *BET*) para melhor estudar o potencial de aplicação enquanto RC.

Por fim, as amostras obtidas com o precursor de 0,50 M de precursor de hidróxido de alumínio e de 0,10 M de hidróxido de magnésio foram testadas laboratorialmente em contexto de fogo. No entanto, não se conseguiu atingir a concentração percentual mássica estipulada de 5 % para o hidróxido de magnésio, conseguindo apenas 0,6 % por limitações laboratoriais. Assim, a comparação direta entre os dois RC não é conclusiva. Verificou-se que o hidróxido de alumínio é o que apresenta um maior atraso de ensaio, uma maior redução de velocidade de propagação (22,8%) em relação ao ensaio padrão. Contudo, quando comparados os valores da velocidade de propagação na zona após a zona tratada (aos 75 cm), verificou-se que o hidróxido de magnésio teve uma maior atenuação da velocidade de propagação.

Ainda que o hidróxido de magnésio não tenha obtido a mesma eficácia que o hidróxido de alumínio, conseguiu superar o fator de redução de chama da água (25,0% contra 16,6 %), mesmo com apenas 0,6 % em massa na calda. Efetivamente, dos resultados obtidos, este fator é inferior ao hidróxido de alumínio (36,4 %), no entanto, a razão entre as concentrações destes é de praticamente 10. Além disso, recordando que o hidróxido de magnésio apresenta um maior calor de degradação e um maior efeito físico e químico de formação de barreira de proteção, é importante estudar a viabilidade deste produto enquanto RC. Ainda, estes estudos devem ser feitos comparativamente com o fosfato de diamónio.

Tendo em conta o número de ensaios em fogo, qualquer conclusão neste momento pode ser precipitada, pois estes têm variabilidade elevada inerente.

Para trabalhos futuros, é importante haver uma boa coordenação entre a produção de RC e a aplicação em chama, uma vez que ainda não foi avaliada a estabilidade da suspensão ao longo

do tempo. À partida, não se antevê que se altere, a não ser que as suspensões estejam em contacto com temperaturas muito elevadas ou a valores de pH muito baixos ou muito altos, o que promove alterações nas ligações *hydroxo* levando à perda do potencial enquanto RC. Verificou-se também que ao longo do tempo existe segregação de fases na suspensão, exigindo que o RC seja agitado antes de aplicado, ou seja, já numa fase de *scale up*, será necessário que exista agitação mecânica, podendo isso ser traduzido em custos acrescentados. Além disso, a aplicação manual do RC tem o erro do manuseador associada, devendo procurar-se soluções de aplicação mecânica, se possível. Uma das estratégias poderá passar por estudar a reserva do produto seco, e fazer a mistura com água antes da aplicação. Estas sugestões servem para reduzir ao mínimo qualquer condição externa que possa influenciar a aplicação, a realização e a consequente avaliação dos RC nos ensaios em fogo.

Também o *design* dos ensaios de fogo pode ser melhorado, de modo a que os RC sejam o único fator a influenciar alterações registadas ao longo do ensaio. Assim, o RC deve ser estendido em toda a largura da mesa de ensaio, perpendicular à frente da chama.

Quanto à síntese de novos materiais RC, a ideia de explorar compostos que são minerais presentes naturalmente na crosta terrestre aparenta ser vantajosa. Uma das vertentes a explorar poderá ser a sinergia entre materiais deste tipo.

Numa fase mais avançada, os estudos devem seguir as diretrizes da legislação para estes produtos. Uma referência para a produção destes produtos é descrita em formato papel (USDA Forest Service, 2007), e digital (USDA Forest Service, 2019), pela USDA Forest Service, onde são descritos os procedimentos de avaliação do produto enquanto RC, dando indicação de requisitos a preencher, nomeadamente da toxicidade, da eficácia, das propriedades óticas, viscosidade, densidade, pH, estabilidade do produto, corrosão, entre outros.





## 6. Referências

- Àgueda, A., Pastor, E. & Planas, E. (2008). Different scales for studying the effectiveness of long-term forest. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 782-796.
- Àgueda, A., Pastor, E., Pérez, Y., Viegas, D. X. & Planas, E. (2011). Fire intensity reduction in straw fuel beds treated with a long-term retardant. *Fire Safety Journal*, 46, 41-47. doi:<https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2010.11.003>
- Alves, A. C. (2017). Estudo da obtenção e caracterização de alumina (alfa) nanoparticulada via síntese química e tratamento térmico convencional. (Dissertação de Mestrado). *Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE*.
- Bhattacharjee S. (2016) DLS and zeta potential—what they are and what they are not?. *Journal of Controlled Release*, 235, 337–351. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
- Beard, A. & Angeler, D. (2010). Flame Retardants: Chemistry, Applications, and Environmental Impacts. Em *Handbook of Combustion* (p. 415-439). Wiley-VCH doi:10.1002/9783527628148
- Brinker, C. J. & Scherer, G. W. (1990). Hydrolysis and Condensation I: Nonsilicates. Em *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (p. 21-91). Harcourt Brace & Company, Publishers.
- Castruita, G., Perera-Mercado, Y. A. & Saucedo-Salazar, E. M. (2013). Sol–Gel Aluminum Hydroxides and Their Thermal Transformation Studies for the Production of  $\alpha$ -Alumina. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23(5), 1145-1152. doi:10.1007/s10904-013-9905-y
- Chang, Y.-H., Hsu, H.-Y. & Lin, W.-L. (2017). Synthesis of monodispersed hexagonal and star-like gibbsite nanoplatelets by sol-gel method. *Materials Letters*, 194, 202-204.
- Dislich, H. (1986). Sol-gel: Science, processes and products. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 80(1-3), 115-121.
- Du, X., Wang, Y., Su, X. & Li, J. (2009). Influences of pH Value on the Microstructure and Phase Transformation of Aluminum Hydroxide. *Powder Technology*, 192(1), 40-46.
- Ealias, A. M. & Saravanakumar. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263. (pp. 1-16) doi:10.1088/1757-899X/263/3/032019
- Elbasuney, S. (2017). Novel multi-component flame retardant system based on nanoscopic aluminium-trihydroxide (ATH). *Powder Technology*, 305, 538-545. doi:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.038>

## 6. Referências

- Emerson, K., Russo, R. C., Lund, R. E. & Thurston, R. V. (1975). Aqueous Ammonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 32(12), 2379-2383. doi:10.1139/f75-274
- flameretardants-online [consultado online]. (n.d.). The various flame retardant systems. *Flame retardants*. Obtido em Junho de 2019, de <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/>
- Gabbert, B. (2011). At what temperature does a forest fire burn? [consultado online]. *Wildfire Today*. Obtido em Agosto de 2019, de <https://wildfiretoday.com/2011/02/26/at-what-temperature-does-a-forest-fire-burn/>
- Giménez, A., Pastor, E., Planas, E., Zarate, L. G. & Arnaldos, J. (2004). Long-term forest fire retardants: A review of quality, effectiveness, application and environmental considerations. *International Journal of Wildland Fire*, 13(1), 1-15. doi:<https://doi.org/10.1071/wf03001>
- Graña, L., Lloret, C., Valle, E. D. & Lazaro, M. (6 e 7 de Outubro de 2016). Eficacia y usos del nuevo sistema de prevención y extinción de incendios forestales Nub-e. *Simposio Nacional sobre Incendios Forestales*. (p. 1-22). Valencia.
- Hirschler, M. M. (2013). Safety, health and environmental aspects of flame retardants. Em F. S. Kilinc (Ed.), *Handbook of Fire Resistant Textiles* (1ª ed., p. 108-173). USA: Woodhead Publishing Series in Textiles. doi:10.1533/9780857098931.1.108
- Hirschler, M. M. (2014). Flame Retardants: Background and Effectiveness [consultado online]. Obtido em Junho de 2019, de [https://www.sfpe.org/page/2014\\_Q3\\_3](https://www.sfpe.org/page/2014_Q3_3)
- Innes, A. & Innes, J. (2012). Flame Retardants. Em M. Kutz, *Handbook of Environmental Degradation of Materials* (2ª ed., p. 310-334). Elsevier. doi:10.1016/C2010-0-66227-4
- Innes, J. & Innes, A. (2002). Compounding metal hydrate flame retardants. *Plastics, Additives and Compounding*, 4(4), 22-26.
- Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (ICNF). (2017). *10.º Relatório provisório de incêndios florestais*. Departamento de Gestão de Áreas Públicas e de Proteção Florestal.
- Kalabokidis, K. D. (2000). Effects of Wildfire Suppression Chemicals on People and the Environment - A Review. *Global Nest: the International Journal*, 2(2), 129-137.
- Kumar, A. (2013). *Synthesis and Sintering of Alumina Precursor Powder Prepared*. (Bachelor of Technology Thesis) Rourkela: Department of ceramic engineering & National Institute of Engineering.
- Lee, S. O., K. H., Oh, C. J., Lee, Y. H., Tran, T. & Kim, M. J. (2009). Precipitation of fine aluminium hydroxide from Bayer liquors. *Hydrometallurgy*, 98(1-2), 156-161. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.014>

- Lioudakis, S., Antonopoulos, I. & Kakardakis, T. (2009). Evaluating the use of minerals as forest fire retardants. *Fire Safety Journal*, 45(2), 98-105. doi:<https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2009.11.002>
- Little, E. E. & Calfee, R. D. (n.d.). *Environmental Persistence and Toxicity of Fire-Retardant Chemicals, Fire-Trol GTS-R and Phos-Chek D75-R to Fathead Minnows*. USDA Forest Service, Missoula Technology and Development Center. Missoula, MT: Wildland Fire Chemical Systems Program.
- Lucintel [consultado online]. (2019). Magnesium Hydroxide Market Report: Trends, Forecast and Competitive Analysis. Obtido em Junho de 2019, de <https://www.lucintel.com/magnesium-hydroxide-market.aspx>
- Malvern Instruments. (n.d.). Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes. Technical note. Obtido em Junho de 2019, de [https://warwick.ac.uk/fac/cross\\_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/particlesize/intro\\_to\\_dls.pdf](https://warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/particlesize/intro_to_dls.pdf)
- Morgan, A. B., Cusack, P. A. & Wilkie, C. A. (2014). Other Non-Halogenated Flame Retardant Chemistries and Future Flame Retardant Solutions. Em A. B. Morgan & C. A. Wilkie, (Eds.) *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook* (p. 347-395). Scrivener.
- National Institute of Environmental Health Sciences. (2016). Flame Retardants. Obtido em Junho de 2019, de [https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/flame\\_retardants/index.cfm](https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/flame_retardants/index.cfm)
- openstax. (2019). Acid-Base Equilibria. Em P. Flowers, K. Theopold, R. Langley & W. R. Robinson, *Chemistry* (2ª ed., p. 763-822). Rice University.
- Persistence. (2019). Magnesium Hydroxide Market: Global Industry Analysis and Forecast to 2015 to 2021. Obtido em Junho de 2019, de <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/magnesium-hydroxide-market.asp>
- phos-chek [consultado online]. (n.d.). Fire Retardant. Obtido em Agosto de 2019, de <https://phoschek.com/product-class/fire-retardant-for-wildland/>
- Pilarska, A. A., Klapiszewski, Ł. & Jesionowski, T. (2017). Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO: A review. *Powder Technology*, 319, 373-407.
- Polymer insights [consultado online]. (n.d.). A Obtido em Agosto de 2019, de <http://fr.polymerinsights.com/fr-types/phosphorous/app>
- Público [consultado online]. (2017). Com mais de 300 fogos, este foi "o pior dia do ano". Lusa. Obtido de <https://www.publico.pt/2017/10/15/sociedade/noticia/com-mais-de-300-fogos-este-foi-o-pior-dia-do-ano-1789005>

## 6. Referências

- Rajaeiyan, A. & Bagheri-Mohagheghi, M. M. (2013). Comparison of sol-gel and co-precipitation methods on the structural properties and phase transformation of (gama) and (alfa)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Advances in Manufacturing*, 1(2), 176-182. doi:10.1007/s40436-013-0018-1
- Research and Markets [consultado online]. (2019). Global Aluminum Hydroxide Market - Segmented by Product Type, End-User Industry and Geography - Growth, Trends and Forecast (2018 - 2023). Obtido em Agosto de 2019, de <https://www.researchandmarkets.com/reports/4514978/global-aluminum-hydroxide-market-segmented-by>
- Rothermel, R. C. & Hardy, C. E. (1965). *Influence of moisture on effectiveness of fire retardants*. Intermountain Research Station: USDA Forest Service.
- Sauerwein, R. (2014). Mineral Filler Flame Retardants. Em A. B. Morgan & C. A. Wilkie, (Eds.) *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook* (p. 75-138). Alemanha: Scrivener. doi:10.1002/9781118939239
- Segurança Online [consultado online]. (2014). Obtido em Junho de 2019, de <http://www.segurancaonline.com/noticias/detalhes.php?id=2564>
- United States Environmental Protection Agency (EPA). (2014). *An Alternatives Assessment for the Flame Retardant Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE)*. (Final Report). Obtido em Junho de 2019, de [https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-05/documents/decabde\\_final.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-05/documents/decabde_final.pdf)
- USDA Forest Service (WFCS) [consultado online]. (2019). Standard Test Procedures, Section 2 - Fire Tests. Obtido em Agosto de 2019, de <https://www.fs.fed.us/rm/fire/wfcs/tests/index.htm>
- USDA Forest Service (WFCS). (2019). Training Information on Fire Chemical Mixing, Application and Use. *Fire Chemical Training Curriculum, Module #1 and Module #2*. Obtido em Julho de 2019, de <https://www.fs.fed.us/rm/fire/wfcs/training/index.htm>
- USDA Forest Service [consultado online]. (2019). Wildland Fire Chemical Systems. Obtido em Setembro de 2019, de <https://www.fs.fed.us/rm/fire/wfcs/>
- USDA Forest Service. (2007). Specification 5100-304c. *Long-Term Retardant, Wildland Firefighting*. (Specification Document) Obtido em Setembro de 2019, de <https://www.fs.fed.us/rm/fire/wfcs/documents/304c.pdf>
- Viegas, D. X. (2017). *Análise dos Incêndios Florestais Ocorridos a 15 de Outubro de 2017*. FCTUC, ADAI/LAETA; Departamento de Engenharia Mecânica. Obtido em Junho de 2019, de <https://www.portugal.gov.pt/pt/gc21/comunicacao/documento?i=analise-dos-incendios-florestais-ocorridos-a-15-de-outubro-de-2017>

- Wang, P., Li, C., Gong, H., Wang, H. & Liu, J. (2011). Morphology control and growth mechanism of magnesium hydroxide. *Ceramics International*, 37(8), 3365-3370. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.138>
- Wang, Z., Liu, Yi, Zhang & Ze. (2002). *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials* (Vol. I: Synthesis). Springer US.
- Wyld, O. (março de 1735). *British Patent 551*.



# ANEXOS





## 7. Anexos

### ➤ Anexo I – Informações relevantes dos reagentes utilizados

Na preparação de soluções, tendo por base 1 L de precursor em solução aquosa com precursor, a quantidade em massa de precursor necessária para produzir hidróxido de alumínio é superior em 46% relativamente à produção de hidróxido de magnésio, pois o primeiro tem maior massa molar. Na Tabela 22 encontram-se os volumes de base adicionados à solução de precursor para obter as partículas (*vd.* critério de paragem de adição de base na Secção 3.1.)

**Tabela 23** – Volume de hidróxido de amónio gasto por síntese

concentração do precursor (M)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	
	Massa Molar (g/mol)	Volume (mL)	Massa Molar (g/mol)	Volume <sup>(a)</sup> (mL)
0,10		0,6		0,04
0,25		1,4		0,09
0,50	375,13	3,1	256,41	0,19
0,75		4,3		0,28
1,00		6,1		0,38

(a) quantidade de hidróxido de amónio a 13,2M

➤ Anexo II – Distribuição de tamanhos obtidos pela técnica de DLS

Tabela 24 – Distribuição de tamanhos por DLS para as partículas de hidróxido de alumínio.

Concentração do precursor (M)	Iteração	Tamanho médio (nm)	Índice de polidispersividade	Moda do pico da gama 1 (nm)	Moda do pico da gama 2 (nm)	Moda do pico da gama 3 (nm)	Área 1 (%)	Área 2 (%)	Área 3 (%)
0,1	1	245,4	0,28	348,0	-	-	100,0	-	-
	2	256,4	0,31	340,9	-	5150,0	98,8	-	1,2
	3	260,8	0,28	320,3	-	4519,0	96,2	-	3,8
	<b>média</b>	254,2	0,29						
	<b>desvio padrão</b>	7,9	0,02						
0,25	1	238,6	0,16	287,6	-	-	100,0	-	-
	2	233,3	0,16	265,4	-	4832,0	98,9	-	1,1
	3	234,6	0,17	258,4	-	-	100	-	-
	<b>média</b>	235,5	0,16						
	<b>desvio padrão</b>	2,8	0,00						
0,5	1	157,4	0,53	84,6	761,7	-	46,3	53,7	-
	2	166,4	0,55	92,7	815,7	-	44,6	55,4	-
	3	154,6	0,73	85,8	562,1	4996,0	43,9	52,7	3,4
	<b>média</b>	159,5	0,60						
	<b>desvio padrão</b>	6,2	0,11						
0,75	1	124,2	0,40	105,6	1080,0	-	71,0	29,0	-
	2	126,1	0,39	96,58	782,7	4829,0	69,5	28,0	2,5
	3	126,3	0,39	101,3	647,0	4543,0	67,5	29,0	3,5
	<b>média</b>	125,5	0,40						
	<b>desvio padrão</b>	1,2	0,01						
1	1	135,0	0,37	115,4	788,7	-	71,6	28,4	-
	2	138,8	0,36	117,5	514,1	4665,0	68,3	28,7	3,0
	3	139,9	0,36	186,2	-	4119,0	93,6	-	6,4
	<b>média</b>	137,9	0,36						
	<b>desvio padrão</b>	2,6	0,01						

Tabela 25 – Distribuição de tamanhos por DLS nas partículas de hidróxido de magnésio.

Concentração do precursor (M)	iteração	tamanho médio (nm)	Índice de polidispersividade	Moda do pico da gama 1 (nm)	Moda do pico da gama 2 (nm)	Moda do pico da gama 3 (nm)	Área 1 (%)	Área 2 (%)	Área 3 (%)
0,1	1	490,3	0,52	310,0	1011,0	5012	51,9	40,6	7,5
	2	644,3	0,46	736,1	-	3877,0	76,3	-	23,7
	3	647,9	0,49	205,5	741,8	4911	17,5	69,7	12,8
	<b>média</b>	594,2	0,49						
	<b>desvio padrão</b>	90,0	0,03						
0,25	1	540,3	0,49	309,0	2003,0	4 602	54,0	33,5	12,5
	2	583,1	0,53	268,3	1616,0	5365	49,3	46,9	3,8
	3	604,2	0,54	343,8	-	3011,0	53,3	46,7	-
	<b>média</b>	575,9	0,52						
	<b>desvio padrão</b>	32,6	0,03						
0,5	1	552,4	0,46	358,9	2015,0	4971	59,8	35,6	4,6
	2	567,7	0,42	564,5	-	4693,0	86,6	13,4	-
	3	573,3	0,42	423,0	1446,0	4639	62,9	27,3	9,8
	<b>média</b>	564,5	0,43						
	<b>desvio padrão</b>	10,8	0,02						
0,75	1	619,2	0,38	526,5	-	4501,0	83	17	-
	2	592,4	0,33	604,8	-	5183,0	94,7	5,3	-
	3	559,8	0,41	516,1	-	5369,0	95,7	4,3	-
	<b>média</b>	590,5	0,37						
	<b>desvio padrão</b>	29,7	0,04						
1	1	269,5	0,33	312,8	-	4460,0	92,5	7,5	-
	2	296,9	0,33	383,9	-	4807,0	95,6	4,4	-
	3	331,7	0,30	255,1	864,2	5112	60	38,5	1,5
	<b>média</b>	299,4	0,32						
	<b>desvio padrão</b>	31,2	0,02						