



**Universidade de
Aveiro
Ano 2014/2015**

Departamento de Química

**Marta Gilbert Reinas Melhoria da Retardância ao Fogo de Materiais de
Cortiça**



**Marta Gilbert Reinas Melhoria da Retardância ao Fogo de Materiais de
Cortiça**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Susana Pinto Araújo Silva Estima Martins, Gestora de Projetos na Amorim Cork Composites S.A., e co-orientação da Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire Barros, Investigadora Principal do CICECO/Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Diretora de curso do Mestrado Integrado em Engenharia Química da Universidade de Aveiro

Doutor André Fernando Tato Macedo Teixeira

Responsável Business Development na Cin Indústria S.A.

Doutora Susana Pinto Araújo Silva Estima Martins

Gestora de Projetos da Amorim Cork Composites S.A.

agradecimentos

Ao Grupo Amorim, nomeadamente à Amorim Cork Composites S.A. por me ter proporcionado a oportunidade de realizar esta dissertação nas suas instalações;

À minha orientadora Susana Silva por todo o apoio, paciência, acompanhamento e orientação fornecidas;

Ao João Paulo Carvalho, diretor dos laboratórios de qualidade e desenvolvimento da ACC, por toda a ajuda e conhecimento transmitido;

A toda a equipa de laboratório, nomeadamente à Lurdes Libório e Álvaro Batista, que durante estes últimos 5 meses, nos ensinaram e acima de tudo se revelaram bons colegas de trabalho;

A todas as entidades que, direta ou indiretamente envolvidas, contribuíram e ajudaram na realização deste trabalho;

À minha co-orientadora Carmen Freire pela cooperação, auxílio e disponibilidade fornecidas;

Aos meus pais, irmãos e amigos próximos gostaria de agradecer pela incansável motivação, amizade, carinho e paciência manifestada, não só nesta fase final da minha vida académica, como também ao longo de todo este percurso cheio de aventura a que chamamos vida.

palavras-chave

Cortiça, Retardância ao Fogo, Tipos de retardantes de chama, teste de pequena chama, calorimetria de cone, SBI (*Single Burning Item*)

resumo

Esta dissertação consistiu no desenvolvimento de soluções de retardância ao fogo para aplicação em aglomerados de base cortiça e cortiça/espuma de poliuretano com a finalidade de serem aplicados no setor da construção, nomeadamente como *underlays*. Actualmente a Amorim Cork Composites apresenta um aglomerado com características ignífugas provenientes do agente ligante utilizado. Como particularidade, este produto detem a classe E no sistema de Euroclasses, mas a um custo elevado.

Deste modo, recorreu-se à incorporação de diferentes tipos de retardantes (fosforados, minerais e azotados) que, misturados ou aplicados separadamente, iguallassem ou até mesmo até mesmo elevassem a classificação já obtida mas a um custo mais reduzido e competitivo.

A aglomeração de cortiça com novos materiais provenientes na sua maioria de subsprodutos de outras indústrias, bem como a substituição do agente ligante por aglutinantes com características mais ignífugas, foram outras das vias abordadas. As possíveis dificuldades encontradas aquando da realização de um processo de scale-up também são referenciadas neste trabalho.

A fim de se analisar o comportamento e as propriedades demonstradas pelas soluções desenvolvidas, submetem-se as diferentes formulações preparadas a uma fonte de ignição e realizaram-se alguns ensaios mecânicos.

Relativamente aos testes ignífugos, conclui-se que a adição de retardantes minerais apenas proporcionam as propriedades desejadas no produto final quando adicionados em grandes quantidades, destacando-se os retardantes à base de fósforo que introduzem características mais promissoras mas mesmo assim insuficientes para se obter uma classificação superior a E, segundo as normas europeias. Para os aglomerados de cortiça/espuma de poliuretano, a presença deste último dificulta o processo de retardância devido à sua natureza inflamável. Para este aglomerado a melhor solução baseia-se na aplicação de um *coating* (revestimento) que protege o material aquando da sua exposição direta a uma chama. A adição de novas matérias na sua maioria já com características retardantes incorporadas, bem como a substituição do agente ligante revelaram também alguns resultados positivos.

Em relação aos ensaios mecânicos realizados, a grande maioria das formulações testadas encontram-se dentro dos limites de especificação fornecidos.

keywords

Cork, Fire retardancy, Types of flame retardants, Flame Ignitability Apparatus, cone calorimetry, SBI (Single Burning Item).

Abstract

The present work had the purpose of developing fire retardants solutions to be applied on cork based and cork/ polyurethane foam agglomerates to be use on the construction sector, namely as underlays. Actually, Amorim Cork Composites has an agglomerate with fire proprieties deriving from the glue that is used. This product has the particularly of having class E on the Eurosystem, but at a high price.

So, the incorporation of different types of retardants (phosphorus, minerals and nitrogens), that separately or applied together, provided a good fire retardancy (equal or exceeding class E) at a lower price, was the first path followed.

The agglomeration of cork with new products coming from other industries, as well as the substitution of the glue agent for another with fire retardant properties, were other approaches that were taken into consideration. The difficulties of an eventually scale-up process are also referred in the present work.

As to disclose the behavior and the properties of the developed products, these samples were submitted to several fire proofs and mechanical tests.

Regarding the fire retardancy tests, the addition of minerals only provided good results when present in considerable amounts. Also, although the phosphorus based fire retardants were the ones that provided the best results, they were not sufficient to obtain the desired classification on the Euroclass system. For the cork/ polyurethane foams agglomerations, the presence of the last one turns the retardancy process more difficult due to its flammable nature. For that type of agglomerate the best solution is the application of a coating that protects the material when this is exposed to an ignition source. The addition/substitution by new materials already with fire retardancy properties as well as the change of the glue agent reviles also some good results.

Relatively to the mechanical tests, the majority of the tested samples were inside of the provided specifications.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	iv
Índice de Equações	iv
Lista de abreviaturas	v
Enquadramento.....	1
Capítulo I - Introdução.....	3
1.1. Cortiça- o que é?	3
1.2. Variedade, extração e formação da cortiça	3
1.3. Estrutura e composição química da cortiça	5
1.3.1. Estrutura.....	5
1.3.2. Composição química.....	6
1.3.2.1. Suberina.....	6
1.3.2.2. Lenhina.....	7
1.3.2.3. Polissacarídeos.....	8
1.3.2.4. Compostos Extratáveis e componentes inorgânicos	9
1.4. Propriedades físicas e mecânicas	10
1.5. Aplicações	12
1.6. Poliuretanos (PU).....	14
1.7. O Fogo.....	15
1.7.1. Desenvolvimento de um incêndio	16
1.8. Retardantes de chama	17
1.8.1. Modo de ação possíveis	18
1.8.2. Tipos de retardantes existentes.....	19
1.9. Classificação e ensaios ao fogo.....	21
1.9.1. Teste pequena chama (ou <i>Flame Ignitability Apparatus</i>)	24
1.9.2. Calorimetria de cone.....	24
1.9.3. SBI (Single Burning Item)	25
Capítulo II – Materiais e Métodos	27
2.1. Identificação das matérias-primas.....	27
2.2. Procedimento experimental realizado a nível laboratorial.....	28
2.2.1. Formulação padrão	28
2.2.2. Formulações retardantes e novas formulações	29

Índice

2.3.	Ensaio realizados e equipamentos utilizados.....	30
2.3.1.	Ensaio ao fogo	30
2.3.1.1.	Nível laboratorial/comparação.....	30
2.3.1.2.	Nível de certificação	31
2.3.2.	Ensaio mecânicos	32
2.3.2.1.	Densidade aparente	32
2.3.2.2.	Tensão de rutura.....	33
2.3.2.3.	Compressão e recuperação	33
2.3.2.4.	Teste da água a ferver	34
Capítulo III	– Resultados e Discussão	35
3.1.	Ensaio ao fogo	35
3.1.1.	Ensaio realizados previamente.....	35
3.1.2.	Adição de Retardantes	37
3.1.3.	Adição/ substituição por novos materiais e substituição do agente ligante.....	44
3.2.	Ensaio propriedades mecânicas	46
3.2.1.	Influência de retardantes	46
3.2.2.	Experiências mudança de ligante.....	49
3.2.3.	Novas formulações	50
3.3.	Possíveis problemas a nível de scale-up.....	52
Capítulo IV	– Conclusão e trabalho futuro	55
	Conclusões.....	55
	Propostas de trabalho futuro	56
Referências	57

Índice de Figuras

Figura 1- Montado de sobro e prancha de cortiça.....	3
Figura 2- À esquerda esquema da constituição de um tronco de sobreiro com cortiça virgem; à direita esquema da constituição de um tronco de sobreiro com cortiça de reprodução. 1- Xilema (lenho); 2- Câmbio; 3- Floema; 4- Feloderme; 5- Felogénio; 6- Felema (cortiça); 7- Costa.	4
Figura 3- Célula de cortiça (A- corte longitudinal; B- corte transversal) e constituição da membrana celular da cortiça.....	5
Figura 4- Estrutura simplificada da suberina presente na cortiça [13].....	7
Figura 5- Estrutura química da lenhina presente no sobreiro [10].....	8
Figura 6- Estrutura da celulose [4]	9
Figura 7- Esquema da extração dos vários componentes da cortiça [19].....	10
Figura 8- Variação de massa (M/Mo) da cortiça em função da temperatura T [4].....	11
Figura 9- Esquema do aproveitamento total da cortiça nas mais diversas aplicações [19].....	13
Figura 10- Diversas aplicações da cortiça.....	14
Figura 11- Estruturas moleculares do TDI e MDI [21].....	15
Figura 12- Triângulo do fogo[22]	15
Figura 13- Etapas de um incêndio. [26].....	17
Figura 14- Vantagens da utilização de retardantes [27].....	18
Figura 15- Montagem experimental do teste de inflamabilidade.	24
Figura 16- Esquema experimental da calorimetria de cone [26][45] [46]	25
Figura 17- Esquema experimental do SBI. [40] [48].....	26
Figura 18- Procedimento experimental de produção de aglomerados	29
Figura 19- Ensaio laboratorial de queima	31
Figura 20- Equipamento INEGI para o teste da pequena chama.....	31
Figura 21- Aparelhos utilizados para a determinação da densidade aparente	32
Figura 22- Equipamento para a determinação da tensão de rutura	33
Figura 23- Equipamento para a determinação da compressão e recuperação	34
Figura 24- Equipamento utilizado no teste da água a ferver	34
Figura 25-À direita: amostra com placa de plywood; à esquerda: Resultado final da amostra 20 sem plywood.....	41
Figura 26- Total de calor libertado (kW/m ³) em função do tempo (s).....	42
Figura 27- Total de fumo produzido (m ²) em função do tempo (s)	43
Figura 28- Comparação da tensão de rutura dos materiais analisados.....	47
Figura 29- Compressão das diferentes amostras analisadas.....	48

Índice de Tabelas

Figura 30- Recuperação das diferentes amostras analisadas	48
Figura 31- Tensão de rutura das amostras com mudança de ligante.....	49
Figura 32- Compressão das amostras com mudança de ligante	50
Figura 33- Recuperação das amostras com mudança de ligante	50
Figura 34- Comparação da tensão de rutura dos novos materiais utilizados.....	51
Figura 35- Dados de compressão obtidos para as novas formulações	51
Figura 36- Dados de recuperação obtidos para as novas formulações.....	52

Índice de Tabelas

Tabela 1- Distribuição mundial das áreas do sobreiro e da produção de cortiça [4]	3
Tabela 2- Dimensões das células de cortiça [8][10]	6
Tabela 3- Principais características da cortiça.....	12
Tabela 4- Comparação entre reação e resistência ao fogo [37]	21
Tabela 5- Classificação principal de acordo com a norma EN 13501-1 [40].....	22
Tabela 6- Classificação adicional segundo a norma EN 13501-1[40]	23
Tabela 7- Diferentes retardantes de chama utilizado	27
Tabela 8- Formulações padrão utilizadas.....	28
Tabela 9- Principais formulações realizadas e resultados obtidos tendo por base a formulação P1.39	
Tabela 10- Principais formulações realizadas e resultados obtidos tendo por base a formulação P2	40
Tabela 11- Novas formulações realizadas.....	45

Índice de Equações

Equação 2.3.1	32
Equação 2.3.2	33
Equação 2.3.3	34
Equação 2.3.4	34

Lista de abreviaturas

Símbolo	Unidades	Nome
ACC		Amorim Cork Composites S.A.
Al		Retardante à base de hidróxido alumínio
ASTM		<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR		<i>Attenuated Total Reflectance</i>
c	mm	Comprimento
Comp	%	Compressão do material
C_p	$J/(kg \cdot K)$	Calor específico
d_1	mm	Espessura do provete após aplicação da força
d_2	mm	Espessura do provete no final do ensaio
DIN		<i>Deutsches Institut für Normung</i> (Instituto Alemão de Normas)
DSC		Calorimetria Diferencial de Varrimento
e	mm	Espessura
EP		Espuma de poliuretano
EPS		Poliestireno Expandido
F	N	Força aplicada que origina a rutura do material
FR		Retardante ao fogo (<i>Fire Retardant</i>)
FTIR		Espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier
Graf1		Grafite
Graf2		Grafite expandida
INEGI		Instituto Nacional de Engenharia e Gestão Industrial
l	mm	Largura
M		Massa de cortiça
m	g	Massa do provete
MDI		4,4-Difenilmetanodiisocianato
Mg		Retardante à base de hidróxido de magnésio
MUF		Resina Melamina-Ureia-Formaldeído
Mo		Massa inicial de cortiça
N		Retardante à base de azoto (partículas sólidas)
P1		Formulação padrão 1 (cortiça de alta densidade)

Lista de abreviaturas

P2		Formulação padrão 2 (cortiça com densidade média e espuma de poliuretano)
P3		Formulação 3 (cortiça de alta densidade)
P4		Formulação 4 (cortiça de baixa densidade)
P (aq.)		Retardante de fósforo em base aquosa
P (liq.)		Retardante de fósforo em base solvente
P (s-1)		Retardante de fósforo sólido
P (s-2)		Retardante de fósforo (partículas sólidas)
Poli		Retardante à base de poliol sólido
PU		Poliuretano
PVC		Poli(cloreto de vinilo)
PVC-E		Poli(cloreto de vinilo) em emulsão
PVC-S		Poli(cloreto de vinilo) em suspensão
Qtd.		Quantidade
Rec	%	Recuperação do material
SBI		<i>Single Burning Item</i>
SI		Sistema Internacional
Subst.		Substituição
T	°C	Temperatura
TEC		Amostra TECNALIA
TDI		2,6-toluenodiiisociato
TGA		Análise Termogravimétrica
TR	<i>kPa</i>	Tensão de rutura
USA		<i>United States of América</i> (Estado Unidos da América)
Zn		Zinco
Letras gregas		
ρ	kg/m^3	Densidade aparente
Subscritos		
FL		<i>Floor</i>

Enquadramento

O grupo Amorim iniciou a sua atividade no sector da cortiça em 1870 tornando-se líder deste mercado em 1952. Hoje em dia, é uma das maiores multinacionais portuguesas com empresas, representantes e distribuidores nas mais diversas áreas e um pouco por todo o mundo.

Sempre assente em três pilares: missão (acrescentar valor à cortiça de forma competitiva, diferenciada, inovadora e em equilíbrio com a Natureza); Visão (retorno de capital de forma adequada e sustentada com fatores de diferenciação a nível do produto); e Valores (orgulho; ambição; atitude) que lhes têm proporcionado a produção dos mais diversos objetos desde as conhecidas rolhas de cortiça até objetos do nosso dia-a-dia, passando por projetos rodoviários e ferroviários. Não apenas ligado ao ramo da cortiça, o Grupo encontra-se também conexo à área alimentar através da produção de uma grande e conhecida variedade de produtos alimentares como vinhos do Porto, vinhos de mesa, azeite, compotas, entre outros, e ao sector hoteleiro por meio do Hotel Rural Quinta de Nossa Senhora do Carmo. [1]

A Amorim Cork Composites S.A., mais conhecida pelas suas iniciais ACC, é uma das unidades de negócio que constituem a Corticeira Amorim (estruturada pela área das rolhas, revestimentos, isolamentos e aglomerados compósitos). Tem como objetivo reciclar e reaproveitar todos os subprodutos de cortiça e oferecer-lhes uma nova utilidade nas áreas da construção, indústria (transportes, automóvel, aeronáutica, aeroespacial) e *design*. Esta empresa estabelece parceria com várias entidades de outros ramos, não só para satisfazer todas as exigências do mercado em que se encontra inserida, mas também para poder inovar e aumentar a qualidade dos produtos desenvolvidos. A seguir à cortiça, a borracha, quer virgem quer reciclada, é a matéria-prima mais utilizada por esta empresa. [2]

O setor da construção é um mercado global bastante exigente a nível de segurança. Os diversos materiais utilizados neste setor têm que cumprir requisitos específicos, regidos por normas harmonizadas de acordo com a sua aplicação final, de forma a garantirem um bom desempenho aquando da sua utilização. A microbiologia, reação ao fogo e qualidade do ar interior são as exigências mais relevantes nesta área. Apesar de em Portugal o comportamento de um determinado material ao fogo ser um requisito pouco solicitado, o mesmo não se verifica em países como Alemanha, França e Estados Unidos. De forma a garantirem a sua posição no mercado nacional e internacional, a ACC apresenta uma gama de produtos com propriedades e características anti-chama. Para aumentarem a competitividade no mercado e despertar ainda mais o interesse pelo uso de materiais com cortiça (não só na área da construção mas também noutras áreas), surge a importância de diagnosticar e dar soluções de retardância ao fogo de materiais de cortiça da ACC.

Apesar de a cortiça ser um material que por si só tem uma boa resistência ao fogo, depois de aglomerado ou adicionado a outros materiais combustíveis tende a originar um produto final com um fraco desempenho quando exposto a uma fonte de ignição. De modo a contornar este problema, a adição de retardantes de chama ou a aglomeração de cortiça com materiais que por si só já contêm estas mesmas propriedades são algumas das soluções possíveis.

Como ponto de partida para a realização desta dissertação, realizada em ambiente empresarial, foram disponibilizados alguns estudos e resultados de ensaios previamente realizados na ACC. O principal objetivo deste trabalho consistiu na pesquisa e aplicação de novos processos que melhorem a retardância do fogo em materiais compostos por cortiça e simultaneamente na diminuição de custos de uma formulação já certificada com classe E, através do teste da pequena chama. Deste modo, esta dissertação está organizada em quatro partes: Capítulo I – Introdução; Capítulo II – Materiais e métodos; Capítulo III – Resultados e discussões; e Capítulo IV – Conclusões e trabalho futuro.

No Capítulo I – Introdução, é realizada uma pequena revisão bibliográfica dos principais temas referentes a esta dissertação (Propriedades, características e aplicações gerais da cortiça; Etapas de um incêndio; Retardantes ao fogo; e Ensaio de classificação de um material quanto a sua reação ao fogo). No Capítulo II – Materiais e métodos, são descritos os procedimentos experimentais e ensaios realizados, bem como os equipamentos utilizados na preparação e caracterização dos materiais. No Capítulo III- Resultados e discussões, são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo desta dissertação. Por fim, no Capítulo IV- Conclusões e trabalho futuro, são sumariadas as principais conclusões deste estudo e sugeridos novos caminhos a abordar para solucionar o problema/tema proposto.

Capítulo I - Introdução

1.1. Cortiça- o que é?

Cortiça, é o nome que se dá à casca do tronco e dos ramos do sobreiro (Figura 1), de nome científico *Quercus Suber L.*. Como ilustrado na Tabela 1, esta espécie cresce maioritariamente nas regiões mediterrânicas, sendo Portugal um dos maiores produtores de cortiça a nível mundial, com aproximadamente 716 mil hectares de montado de sobreiro e uma vasta e variada indústria de cortiça. [3] [4] [5] [6]



Figura 1- Montado de sobreiro e prancha de cortiça

Tabela 1- Distribuição mundial das áreas do sobreiro e da produção de cortiça [4]

País	Área de sobreiro (%)	Produção de cortiça (%)
Portugal	32	51
Espanha	22	23
França	4	4
Itália	4	4
Argélia	18	11
Marrocos	15	5
Tunísia	4	3

1.2. Variedade, extração e formação da cortiça

O sobreiro é uma árvore de grande longevidade (tipicamente 150 a 200 anos), e com uma enorme capacidade de regeneração.[7] Durante o ciclo de vida do sobreiro observa-se a formação de três tecidos suberosos diferentes: cortiça virgem (primeira cortiça extraída do sobreiro), cortiça secundária (primeira extração da cortiça de reprodução), e amadia (segunda e seguintes extrações da cortiça de reprodução). Estas diferem entre si a nível estrutural e das suas propriedades, e por este motivo têm aplicações e finalidades distintas. [4]

Capítulo I - Introdução

A cortiça virgem apresenta uma estrutura bastante irregular e dura. O primeiro descortiçamento (também designado por desbóia) é realizado quando o sobreiro apresenta pelo menos 60 cm de perímetro de tronco e cerca de 1,20 m de altura, o que acontece normalmente quando a árvore tem 25-30 anos. As extrações seguintes são efetuadas sensivelmente de 9 em 9 anos quando as pranchas de cortiça já apresentam uma espessura adequada. [5][8][9]

Após o descortiçamento, o entrecasco apresenta cor rosada que, com o passar do tempo, vai escurecendo devido à oxidação dos taninos que se encontram em contacto com o ar. Nesta altura, também ocorre a regeneração do felogénio, isto é, a formação de novas células do parênquima cortiçal (parte interior), e de um tecido protetor (parte exterior) também conhecido como súber, costa ou cortiça de reprodução.

Quando a regeneração do felogénio é profunda, torna-se mais difícil o acesso do ar aos tecidos internos, formando-se assim mais lentículas (poros que se encontram na casca da árvore, pela qual se dá a respiração dos tecidos subjacentes) de maiores dimensões para que, deste modo, seja possível suprimir as deficiências de arejamento. Os entrecascos delgados apresentam peridermes com lentículas de menor diâmetro e um menor número destas por unidade de superfície, do que os entrecascos espessos. Este facto acontece devido à influência que a profundidade de regeneração exerce nas trocas gasosas dos tecidos liberinos com o exterior, no momento em que é gerada e constituída a nova camada.[8] É ainda de referir que é no ciclo vegetativo subsequente à despela que geralmente se forma a camada suberosa mais espessa e que o valor comercial da cortiça é tanto maior quanto mais lisa, homogénea e menos densa for a superfície interna da prancha.

A Figura 2 representa, de forma esquemática, a constituição do tronco de um sobreiro com cortiça virgem e cortiça de reprodução, cuja principal diferença consiste na presença de uma camada exterior, denominada de costa, na cortiça de reprodução. [4]

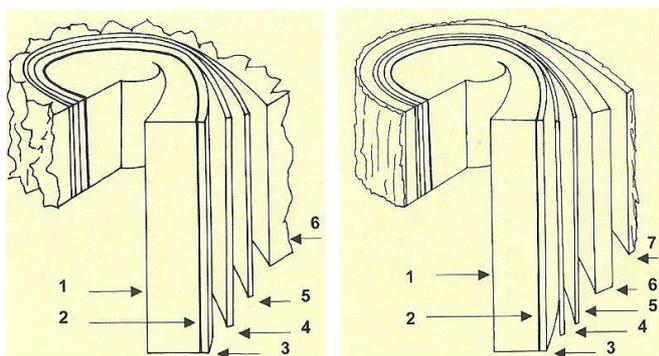


Figura 2- À esquerda esquema da constituição de um tronco de sobreiro com cortiça virgem; à direita esquema da constituição de um tronco de sobreiro com cortiça de reprodução. 1- Xilema (lenho); 2- Câmbio; 3- Floema; 4- Feloderme; 5- Felogénio; 6- Felema (cortiça); 7- Costa.

1.3. Estrutura e composição química da cortiça

1.3.1. Estrutura

A cortiça é um material celular (alveolar) formado por microcélulas mortas que atuam como barreira entre o meio ambiente e o tronco do sobreiro. [8][10][9]

Este parênquima suberoso é constituído por membranas celulares bastante finas onde a transferência de substâncias como água e gases ocorre através de lentículas. Por sua vez, as células que constituem esta membrana são hexagonais e têm a forma de prismas retangulares (Figura 3). [10][11]

A parede celular da cortiça (Figura 3) é composta por celulose, que reveste as câmaras celulares; suberina que a torna impermeável; e por lenhina que lhe confere estrutura e rigidez.[10][11] A constituição da parede celular irá ser abordada em maior detalhe na secção 1.3.2- Composição química.

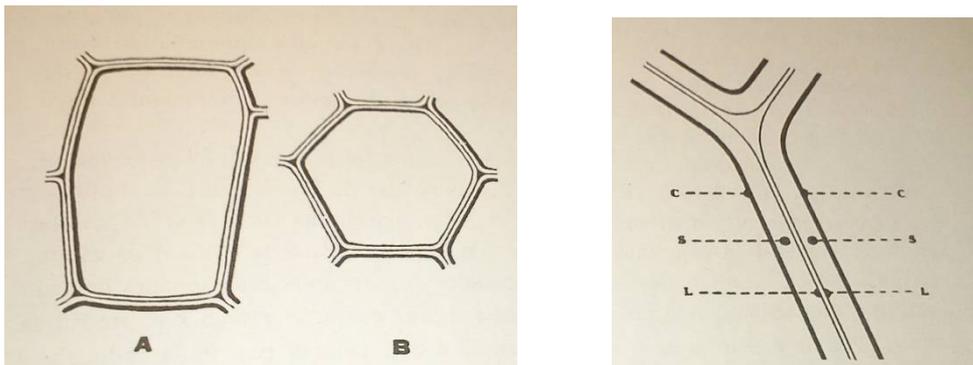


Figura 3- Célula de cortiça (A- corte longitudinal; B- corte transversal) e constituição da membrana celular da cortiça

Ao longo das quatro estações do ano a formação e crescimento da cortiça não é uniforme. O crescimento do tecido começa no verão, aproximadamente 30 dias após a sua extração, parando no Inverno, e retomando o seu crescimento no verão seguinte. [10]

As desigualdades observadas na espessura da membrana celular e no comprimento das células de cortiça durante as formações de Verão e de Inverno (Tabela 2), interferem significativamente nas suas propriedades mecânicas e físicas. Sendo o número de camadas de células responsável pela espessura apresentada, e o desenvolvimento do parênquima formado na Primavera responsável por atenuar ou agravar a dureza e a densidade das formações de Outono, o que faz com que as cortiças de rápido crescimento (6-10 mm de espessura) sejam menos densas, mais facilmente compressíveis e menos elásticas do que as cortiças delgadas, em que a espessura das camadas anuais

Capítulo I - Introdução

pode estar entre 1 e 2 mm. [4][11] Estas variações devem-se sobretudo a fatores ambientais como irregularidades climáticas, pluviosidade, duração da quadra de estiagem, poda ou descortçamento incorreto, entre outros, que diferem de ano para ano.

Tabela 2- Dimensões das células de cortiça [8][10]

	Valores
Espessura da membrana celular	1-1,5 μm (primavera- verão) 2-3 μm (outono- inverno)
Comprimento das células	Máx: 70 μm (primavera) Min: 10 μm (outono)
Diâmetro das células	30-40 μm
1 cm^3 de parênquima suberoso contem 30-42 milhões de células	

1.3.2. Composição química

Os componentes dos materiais lenho-celulósicos podem ser divididos em dois tipos: componentes estruturais e componentes não-estruturais. Os componentes estruturais, e como o próprio nome indica, são os componentes que conferem às células a sua forma/estrutura e algumas das suas propriedades. Os componentes não-estruturais encontram-se divididos em dois subgrupos: os componentes extratáveis, que apresentam massas moleculares pequenas e que podem ser extraídos sem afetar as propriedades do material; e os componentes inorgânicos ou cinzas que resultam da combustão completa do material. [4]

As paredes celulares da cortiça são constituídas maioritariamente por compostos estruturais como a suberina (40-45%), lenhina (22-27%) e polissacarídeos (12-18%). Os restantes 12-15% correspondem a compostos extratáveis como ceras e taninos. [10][12] [13] [14]

1.3.2.1. Suberina

A suberina é o principal elemento estrutural da parede celular da cortiça, sendo também responsável pela sua impermeabilidade à água e aos gases. É uma macromolécula, mais especificamente um poliéster reticulado (Figura 4), composto por monómeros como ácidos gordos, compostos fenólicos, álcoois de cadeia longa e glicerol.[4][10]

A sua constituição e as suas propriedades, tais como, insolubilidade em solventes polares como água, álcool, éter, entre outros, torna a sua remoção dos tecidos suberosos um processo difícil. Deste modo, para se proceder à sua extração é necessário proceder à despolimerização da

macromolécula através da quebra das ligações ésteres utilizando métodos como a transesterificação alcalina (metanólise) ou a hidrólise alcalina (com NaOH ou KOH). Desta quebra para além de resultarem vários compostos alifáticos de cadeia longa, também resultam pequenas quantidades de compostos aromáticos, destacando-se os ácidos fenólicos, como referido anteriormente. Por fim, é de salientar que devido às suas funções estruturais, a remoção da suberina da cortiça é um processo irreversível que provoca danos a nível da estrutura e organização da parede celular.[4] [13] [15]

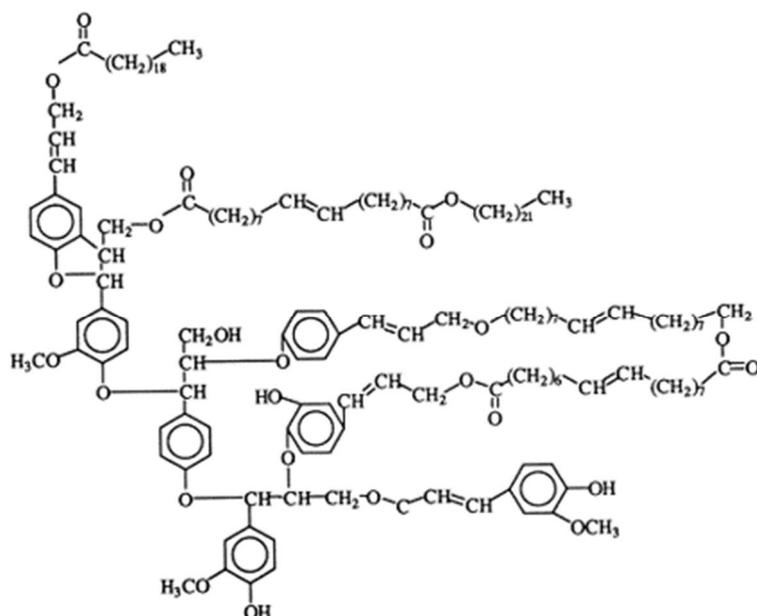


Figura 4- Estrutura simplificada da suberina presente na cortiça [13]

1.3.2.2. Lenhina

A lenhina, segundo composto mais abundante na parede celular da cortiça, é uma macromolécula rígida e amorfa, de natureza aromática, formada a partir da oxidação e subseqüentes reações de polimerização das unidades monoméricas fenilpropanóides (p-álcool cumarílico; álcool coniferílico e álcool sinapílico), que diferem entre si na presença de grupos metoxilo nos carbonos 3 e 5 da unidade principal.[16] [17]

A lenhina da cortiça (Figura 5) é composta maioritariamente por unidades guaiacilo (94-96%), com pequenas percentagens de unidades 4-hidroxifenilpropano (2-3%) e unidades siringilo (3%). A presença de poucos grupos hidrofílicos, a sua estrutura molecular organizada e a presença de ligações covalentes, conferem à cortiça as características de baixa absorção de água e dureza e rigidez, respetivamente.[4] [17][18]

A sua remoção da parede celular provoca a destruição da mesma, uma vez que a lenhina exerce uma função de suporte para outros componentes nela presente.

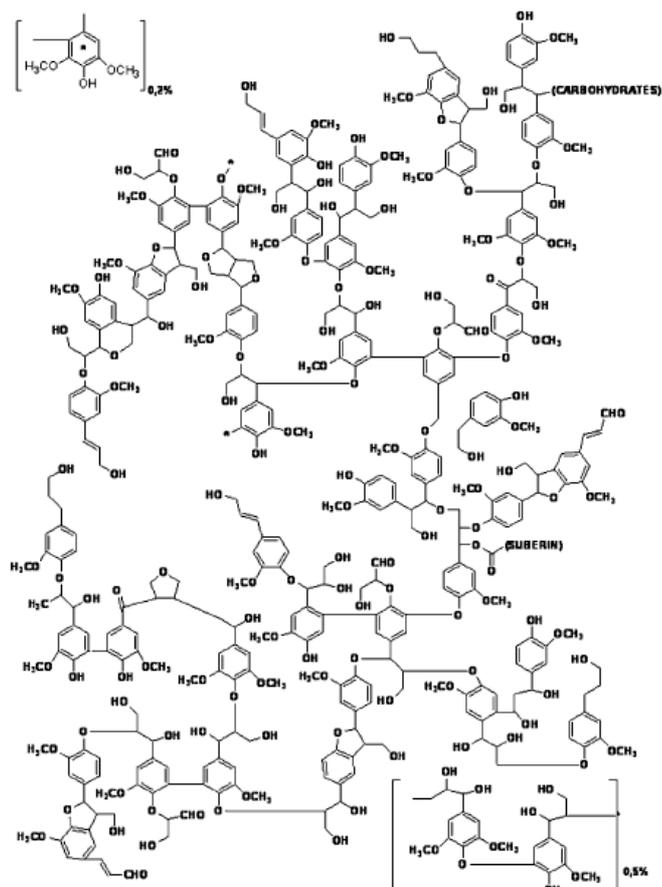


Figura 5- Estrutura química da lenhina presente no sobreiro [10]

1.3.2.3. Polissacarídeos

Os polissacarídeos, nomeadamente a celulose e as hemiceluloses, representam cerca de 12 a 18% dos constituintes da parede celular da cortiça. Estes polímeros têm por base monossarídeos, pentoses e hexoses, tais como, glucose, xilose, manose, galactose, ácido 4-O-metilglucurónico e ramnose.

A celulose é um polímero linear constituído por unidades de D-glucose ligadas entre si por ligações glicosídicas β -1-4, tal como ilustrado na Figura 6. Também se observa que cada unidade de anidro-glucose é constituída por 3 grupos hidroxilos (-OH) livres que favorecem as ligações por pontes de hidrogénio inter e intra-moleculares.[4][10][17]

A resistência à tração na direção das fibrilas (alternação entre regiões cristalinas e regiões amorfas), bem como a flexibilidade e deformabilidade apresentadas nas direções perpendiculares, são características conferidas por este polissacarídeo. [4]

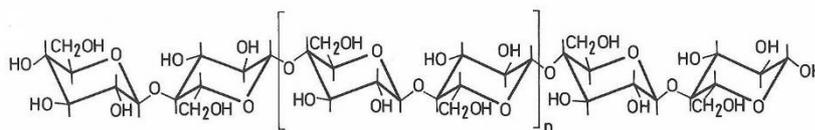


Figura 6- Estrutura da celulose [4]

As hemiceluloses são heteropolímeros de pentoses e hexoses que diferem da celulose na sua constituição monomérica, grau de polimerização e na estrutura apresentada.[10][17] A xilose, arabinose, glucose, galactose, ramnose e ácido 4-O-metilglucurónico são os monossacarídeos encontrados com maior frequência na cortiça.

1.3.2.4. Compostos Extratáveis e componentes inorgânicos

Com uma presença de apenas 12-15%, os compostos extratáveis são os que menos contribuem para a constituição da parede celular.

Estes compostos de carácter orgânico e não-estruturais são facilmente removidos com recurso a solventes como água, etanol e diclorometano.

Na cortiça, os extratáveis encontram-se divididos em dois grupos: lípidos (ceras, alcanos, triterpenos) e compostos fenólicos (taninos, fenóis e ácidos benzóicos). Enquanto o grupo dos lípidos é caracterizado pela sua solubilidade em solventes de baixa polaridade como o diclorometano e representam cerca de 5-8% da cortiça, o grupo dos fenólicos é caracterizado por necessitar de solventes polares como água e álcool para que a extração ocorra e correspondem a 6-9% da cortiça.

Em relação aos componentes inorgânicos presentes na cortiça podem-se encontrar quantidades quase vestigiais (cerca de 1 a 2%) de substâncias como cálcio, fósforo, sódio, potássio e magnésio. Ao contrário de todos os outros componentes, a determinação destas matérias inorgânicas é realizada através da pesagem dos resíduos/cinzas, oriundas da combustão completa da matéria orgânica.[4] [10]

Na Figura 7 encontram-se sumariados os diferentes métodos utilizados para extrair os vários componentes da cortiça.

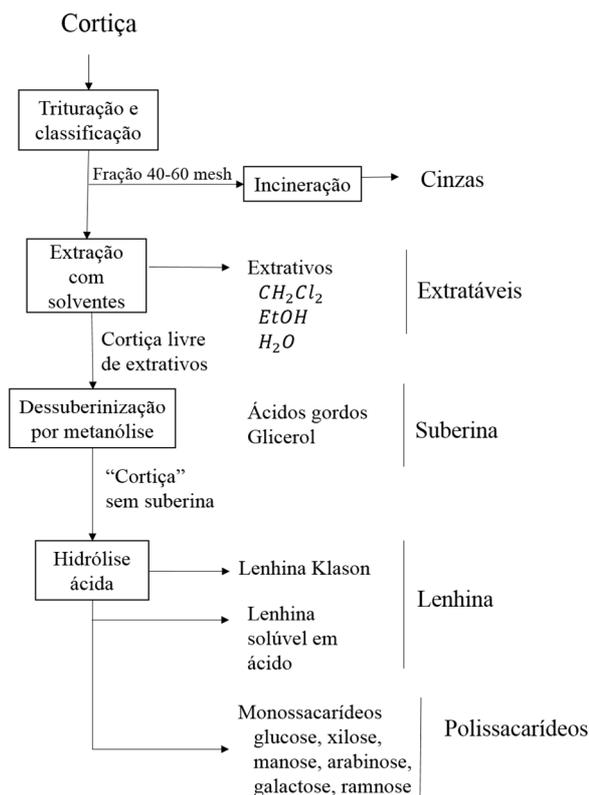


Figura 7- Esquema da extração dos vários componentes da cortiça [19]

1.4. Propriedades físicas e mecânicas

As propriedades físicas e mecânicas da cortiça estão inteiramente relacionadas com a natureza, estrutura e morfologia dos tecidos suberosos, e respetiva composição química.

A qualidade e conseqüente destino de uma prancha de cortiça é determinado pela porosidade e densidade que apresenta. A porosidade, que define a permeabilidade ao ar, depende das lentículas (poros/ orifícios existentes no tecido) e da área ocupada pelos canais lenticulares. O felogénio para além de produzir células suberosas também produz células cujas membranas não se suberificam (não se transformam em cortiça), e cuja função é permitir a troca gasosa entre os tecidos vivos do sobreiro e o meio exterior. [4]

Outra característica da cortiça é a sua baixa densidade que varia usualmente entre 120 kg/m^3 e 240 kg/m^3 dependendo do tipo de prancha de cortiça, virgem ou amândia, e $50 - 60 \text{ kg/m}^3$ no caso dos granulados de cortiça de baixa densidade.[10] [9] [4] Uma vez que a densidade do material que constitui a parede das células da cortiça de reprodução se mantém sensivelmente constante, o motivo para este fenómeno, variação da densidade, é essencialmente a dimensão que as células adquirem. Estas, por sua vez, são afetadas pela largura dos tecidos liberinos

(responsáveis pela espessura da parede) e felodérmicos que se encontram no tecido suberoso. Deste modo, as células formadas no inverno são mais curtas radialmente e mais densas do que as células formadas no verão, devido à maior espessura das paredes formadas. [4] Valores de densidade elevados provocam a dureza das pranchas que, por este motivo podem ser excluídas de certas aplicações onde esta característica é pouco apreciada, como por exemplo, no fabrico de rolhas.

A molhabilidade é um parâmetro fundamental no fabrico de aglomerados de cortiça. A boa aglutinação dos grânulos de cortiça apenas é alcançada se o aglutinante apresentar uma boa adesão à mesma. Esta adesão influencia diretamente algumas propriedades mecânicas como é o caso do coeficiente de atrito e taxa de desgaste. No geral, a cortiça apresenta um coeficiente de atrito elevado e uma taxa de desgaste reduzido ($10^{-7} \text{mm}^{-1} @ 0,46 \text{MPa}$). [4]

Apesar de a cortiça não ser considerada um material totalmente elástico, quando uma tensão é aplicada, esta sofre uma deformação instantânea recuperando, mas não na totalidade, o seu formato quando a tensão é removida. Este fenómeno deve-se às propriedades viscoelásticas apresentadas, e este comportamento é influenciado, por sua vez, pela humidade e componentes presentes no material analisado.

A baixa condutividade térmica apresentada pela cortiça ($0,040 - 0,045 \text{ (W/m} \times \text{K)}$ para a cortiça e $0,035 - 0,070 \text{ (W/m} \times \text{K)}$ para os aglomerados) e o seu calor específico ($C_p \approx 2000 \text{ J/kg} \times \text{K}$) são as principais razões pela qual esta matéria-prima é utilizada na área da construção, nomeadamente como material de isolamento. Por análise termogravimétrica, Figura 8, observa-se que entre a temperatura ambiente e os 250°C a perda de massa é bastante reduzida e deve-se essencialmente à perda de humidade presente na cortiça (aproximadamente 6 %). Quando as temperaturas atingem valores entre 250 e 500°C ocorre uma redução brusca de massa oriunda da decomposição a cinzas deste material.[4] [5] [13]

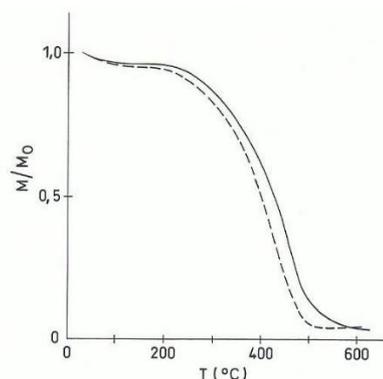


Figura 8- Variação de massa (M/M_0) da cortiça em função da temperatura T [4]

Estudos baseados nesta mesma análise (TGA) e em calorimetria diferencial de varrimento (DSC) demonstram que a decomposição térmica da cortiça é diretamente proporcional à temperatura

Capítulo I - Introdução

e ao tempo. Numa primeira fase corre a volatilização dos compostos extratáveis seguida da degradação das hemiceluloses. A lenhina bem como a suberina são os compostos mais estáveis. Como consequência deste processo, pode ocorrer a diminuição do volume e do comprimento das células de cortiça, originado o seu colapso. [5][6] [20]

Na Tabela 3 são sumariadas as principais propriedades e características da cortiça.

Tabela 3- Principais características da cortiça

Característica	Devido à
Leveza e fluatuabilidade	Baixa densidade
Elasticidade e compressibilidade	Flexibilidade das membranas celulares
Impermeabilidade tanto a líquidos como a gases	Presença de suberina
Baixa condutividade térmica	Estrutura: Células são estanques e isoladas umas das outras
Resistência ao fogo	Estrutura tipo “favo de mel” e presença de ar dentro das células
Resistência ao atrito e desgaste	Natureza alveolar da superfície suberosa, isto é, da geometria que as células apresentam

1.5. Aplicações

Desde o montado de sobreiro até aos produtos finais, a cortiça sofre um conjunto de processamentos que a transformam nos mais diversos produtos, sempre com o objetivo de satisfazer as necessidades do mercado e a competitividade do sector. A cortiça após ser retirada do sobreiro, é cuidadosamente selecionada e separada de acordo com as suas características, sendo posteriormente enviada para a indústria onde vai ser usada. Deste modo, e como demonstrado na Figura 9, toda a cortiça é aproveitada sendo os desperdícios deste material quase, ou até mesmo totalmente nulos.

A cortiça é um produto natural bastante apreciado e já utilizado há muitos séculos, tendo sido usada inicialmente por exemplo nas indústrias náuticas. Em 1891, a descoberta acidental da possibilidade de fabrico de aglomerados de cortiça abriu novos horizontes com a utilização em pleno de toda a cortiça produzida. Deste modo, a cortiça ganhou ainda mais aplicabilidade e nas mais diversas áreas: indústrias rolheiras; pavimentos e isolamentos, uma vez que sob a forma de aglomerado a cortiça continua a manter as suas propriedades. [4][5] [8][10] [13]

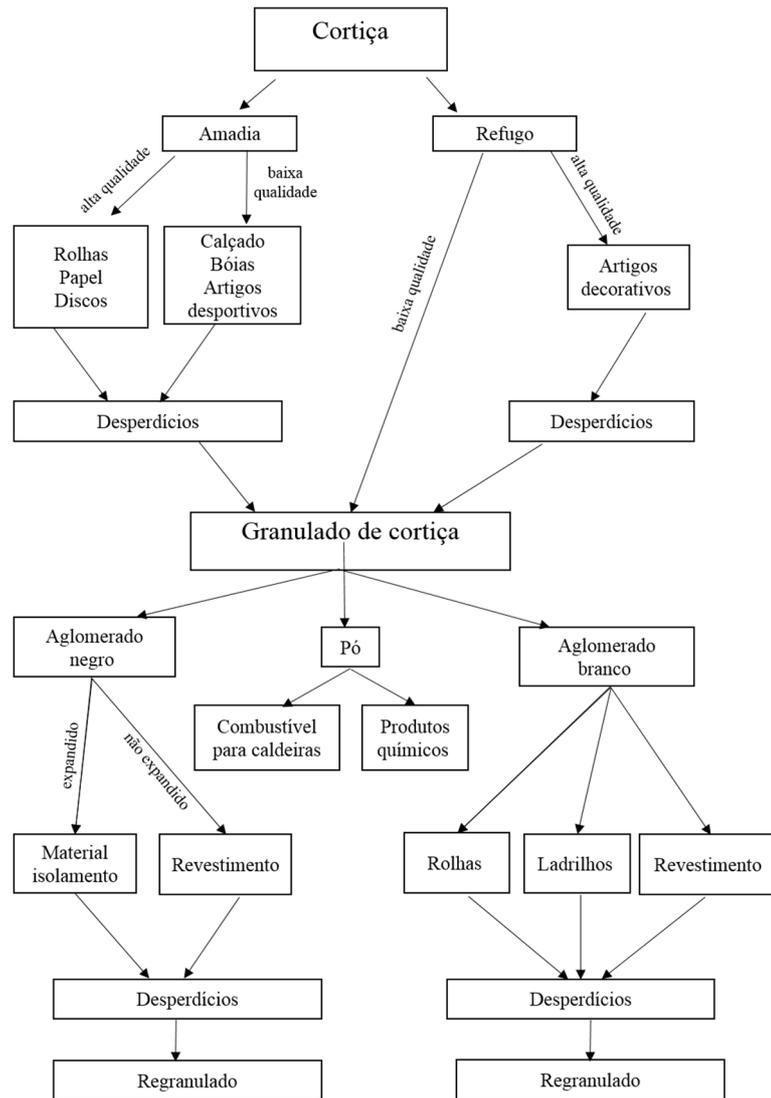


Figura 9- Esquema do aproveitamento total da cortiça nas mais diversas aplicações [19]

É ainda de referir que a primeira finalidade da cortiça consiste no fabrico de materiais de cortiça natural, isto é, materiais constituídos maioritariamente por cortiça que sofrem apenas os processos de preparação, corte e acabamento. Os resíduos resultantes desta transformação, bem como a restante cortiça, têm como destino a produção de produtos de cortiça aglomerada com principal aplicação em revestimentos e isolamentos.[4]

A extração de alguns compostos químicos do tecido suberoso, como por exemplo, produtos lenhosos e ceras, podem ser devidamente tratados e utilizados na moldagem de material elétrico; na produção de papel químico e tintas; e na confeção de vernizes com boa aderência a metais como cobre e alumínio. [8]

Capítulo I - Introdução

Com o passar dos anos o interesse tanto por parte de empresas como de particulares por materiais naturais, foi crescendo dando assim origem a novos mercados como o da decoração/ *design* e o de acessórios pessoais.

Outra grande aposta tem sido na indústria automóvel onde a cortiça está a ganhar bastante destaque uma vez que a utilização de objetos neste material torna-os mais leves e menos volumosos, traduzindo-se assim num aumento de espaço e numa redução global do peso dos automóveis produzidos.[12]



Figura 10- Diversas aplicações da cortiça

1.6. Poliuretanos (PU)

Devido às suas elevadas propriedades de adesão e coesão provenientes da adição de poliisocianatos, os poliuretanos também denominados de PUs tornaram-se bastante importantes na indústria de adesivos. Uma parte dos aglomerados produzidos pela ACC, utilizam estes compostos como agentes ligantes entre os diferentes grânulos de cortiça ou entre cortiça e outros materiais.

Os poliuretanos resultam da ligação entre polióis (oligómero com grupos hidroxilos, como por exemplo, polióis-polieters) e isocianato (tipicamente compostos aromáticos como o TDI (2,6-toluenodiisociato), MDI (4,4-difenilmetanodiisociato) - Figura 11). Deste modo, a sua peculiaridade encontra-se nas ligações uretano que os constituem. [21]

Consoante os polióis e os isocianatos utilizados, é possível produzir uma vasta gama de produtos de PU. Polióis de cadeia curta têm tendência a produzir estruturas rígidas e ramificadas características, por exemplo de espumas rígidas, em contrapartida, nas espumas flexíveis prevalecem

os polióis de cadeia longa. Estas espumas são bastante utilizadas na indústria automóvel, para o fabrico de pneus e volantes, e na área da construção, como por exemplo em isolamentos e *underlays*.



Figura 11- Estruturas moleculares do TDI e MDI [21]

1.7. O Fogo

Uma das principais causas de morte a nível mundial deriva de incêndios. Uma vez que na maioria dos casos as pessoas não têm tempo suficiente para saírem dos locais, ficando sujeita a gases irritantes e tóxicos e expostas a temperaturas tais que acabam por provocar a sua morte. A destruição de materiais é mais uma das múltiplas consequências provocada pelas chamas.

De acordo com o triângulo do fogo, Figura 12, um incêndio só se começa a desenvolver quando estão presentes simultaneamente três fatores: combustível (ou material combustível), oxigénio e calor (energia ou fonte de ignição). Ao remover ou controlar um destes fatores é possível limitar o desenvolvimento e propagação do fogo.

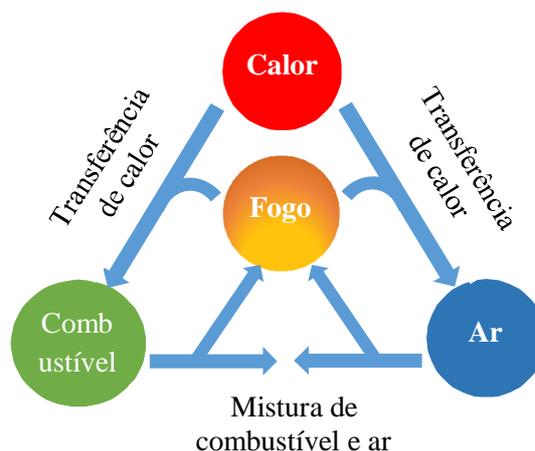


Figura 12- Triângulo do fogo[22]

Após o início de um incêndio este tende a propagar-se rapidamente consumindo os materiais que se encontram ao seu alcance. Consequentemente, ocorre um aumento da temperatura e a libertação de gases, na sua maioria tóxicos, que provêm da combustão incompleta de materiais

orgânicos, como por exemplo, plásticos, madeira, papel, entre outros. Dependendo dos gases libertados, os seus efeitos para a saúde podem ser diferentes: enquanto o cianeto de hidrogénio (HCN), oriundo de plásticos como poliuretanos e poliamidas e produtos naturais que contêm azoto, o monóxido de carbono (CO) e o ácido clorídrico (HCl) são responsáveis pela morte imediata de uma pessoa, gases como PAHs (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) ou dioxinas halogenadas e furanos são formados numa escala inferior e não são relevantes em termos de toxicidade, mas a longo prazo podem causar problemas de saúde graves, para além das questões ambientais que se encontram associadas a este tipo de compostos. [22] [23] [24]

Contudo, alguns estudos revelaram que, de uma forma geral, a toxicidade de um incêndio depende sobretudo das condições de temperatura, ventilação e da quantidade de materiais que são consumidos, e em menor extensão, da constituição e tipo de materiais presentes. [22]

O comportamento prévio de um material perante uma fonte de ignição pode ser conhecido se os seguintes parâmetros forem analisados e determinados: [22]

- Combustibilidade: irá o material arder;
- Facilidade de ignição: se o material for combustível, como e quando é que este iniciará a sua ignição/combustão;
- Propagação da chama: após a ignição quão rápido é que as chamas se irão propagar;
- Calor libertado: qual será a taxa e o calor libertado por este objeto.

Como é normal, existem sempre exceções à regra, isto é, também existem materiais que mesmo sendo facilmente incendiáveis, libertam pouca energia (ex. papel) e materiais de difícil ignição que, por sua vez, libertam grandes quantidade de energia durante a sua combustão (ex: diesel).[22]

1.7.1. Desenvolvimento de um incêndio

Um incêndio pode ser dividido em três etapas: ignição, desenvolvimento e fase de extinção, Figura 13. [22]

Este inicia-se devido à presença de uma fonte de ignição que, em contacto com o material combustível, o incendeia. À medida que o material vai sendo consumido, ocorre a libertação de gases e de calor que se traduz num aumento da temperatura da vizinhança. Quando as quantidades de gases inflamáveis e o calor presente no local são significativos, ocorre um aumento rápido e instantâneo das chamas, ao qual se dá o nome de *flashover* ou ignição súbita, e toda a área é envolvida pelo fogo, começando assim a etapa de desenvolvimento. A terceira e última etapa, fase de extinção, inicia-se quando o incêndio se começa a extinguir por ação de meios externos (água e extintores, por exemplo) ou quando a presença de oxigénio nesse mesmo local começa a ser deficiente. Esta fase termina apenas com a extinção total e completa do fogo. [25] [22] [26]

O tamanho, isolamento, conteúdo e ventilação da divisão/compartimento onde o fogo se deflagra, influencia a ocorrência do *flashover* bem como o fim do incêndio, devido à relação calor libertado por volume de oxigênio presente.

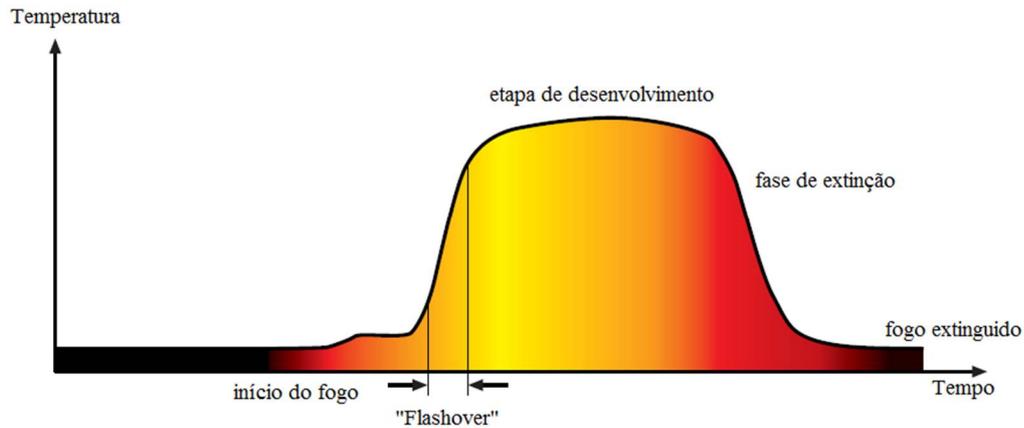


Figura 13- Etapas de um incêndio. [26]

Em suma, como efeitos secundários de um incêndio tem-se o desenvolvimento de fumo, a libertação de gases tóxicos, a corrosão, a contaminação por fuligem e a destruição de objetos e infraestruturas.[22] A prevenção de incêndios pode ser conseguida através da utilização de materiais não combustíveis ou através da utilização de retardadores de chama (ver seção 1.8).

1.8. Retardantes de chama

Com a evolução da sociedade, da tecnologia e do elevado nível de conforto, cada vez mais nos encontramos rodeados no nosso quotidiano por materiais combustíveis e inflamáveis como é o caso de materiais eletrónicos e eléctricos, plásticos, cartão e/ou papel, tecidos, entre outros. Por este motivo, existe uma necessidade crescente de se encontrar soluções com o objetivo de minimizar o risco de incêndios quer em nossas casas, quer no trabalho ou em locais públicos.

Uma das estratégias para abordar este problema baseia-se na utilização de retardantes de chama, que quando aplicados corretamente, podem ter duas funções: a) prevenir o início de um incêndio através do impedimento da ignição; b) atrasar a propagação do fogo de modo a que este não atinja o estado “*flashover*” (dificultando o processo de combustão do material) aumentando assim o tempo para uma pessoa poder abandonar o local em causa (Figura 14).[23] [27]

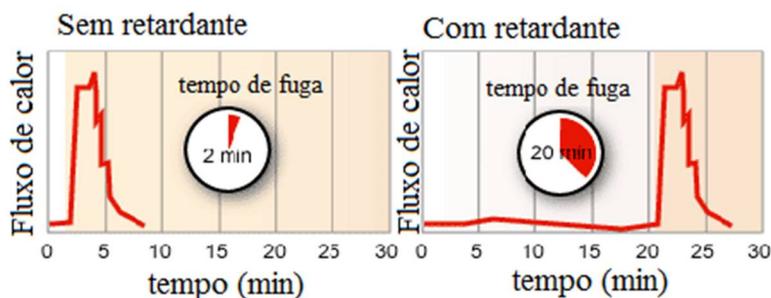


Figura 14- Vantagens da utilização de retardantes [27]

Por definição, retardadores de chama são substâncias químicas que, ao serem adicionadas a materiais combustíveis, tornam estes materiais mais resistentes à ignição, prevenindo ou diminuindo assim o risco de incendiarem e originarem um incêndio. Por outras palavras, os retardantes têm a capacidade de retardar a combustão do material em que foram aplicados, prevenindo deste modo que o fogo se propague a outros materiais. [22]

Existe uma grande variedade de retardantes (ver secção 1.8.2). A sua escolha e aplicação depende da natureza, composição e tipo de material em que são e/ou vão ser aplicados.

De uma forma geral, os retardantes reduzem a extensão e o número de incêndios. Por vezes também podem diminuir a quantidade de gases tóxicos libertados.

1.8.1. Modo de ação possíveis

Como referido anteriormente, os retardantes de chama atuam como retardadores de ignição e/ou combustão quando aplicados de forma correta num determinado material. Estes podem atuar de duas formas diferentes: química ou fisicamente.

Dentro dos retardantes que atuam quimicamente encontram-se dois tipos de reações: a) reações na fase gasosa e b) reações na fase sólida. No primeiro caso, o retardante interrompe o processo de combustão resultando num arrefecimento do sistema, que por consequência reduz a formação de mais gases inflamáveis. O segundo caso consiste na formação de uma camada de carvão protetora que impede a passagem de oxigénio e das chamas para o interior do material.[26] [28]

Em relação aos retardadores que atuam fisicamente, estes também atuam através da formação de uma camada protetora que por sua vez é capaz de reduzir a condutividade térmica do material. Por consequência, o calor transferido do material também diminui, originando por exemplo uma menor taxa de degradação do polímero e uma menor produção de gases de combustão. Existem três abordagens possíveis:[26] [29]

- Arrefecimento (*Cooling*): através de uma reação endotérmica, o material é arrefecido até uma temperatura tal que evita o processo de combustão (ex: minerais);

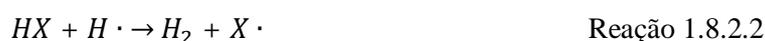
- Revestimento (*Coating*): o material é protegido do calor e do fogo por meio da formação de uma camada protetora que impede a passagem destes agentes;
- Diluição: ação de substâncias inertes e aditivos não combustíveis que envolvem o combustível de forma a não alcançar a ignição do material.

1.8.2. Tipos de retardantes existentes

De acordo com a família a que pertencem, que depende da sua composição, os retardadores de chama podem ser divididos nas principais classes apresentadas a seguir:

- Halogenados:

Apesar das suas boas propriedades, os retardantes halogenados (bromados ou clorados) estão a cair em desuso devido aos problemas ambientais que acarretam. Para além de serem tóxicos são bastante reativos o que contribuí para a destruição da camada do ozono. Quando utilizados, atuam sobretudo quimicamente e na fase de gasosa segundo o mecanismo representado pelas Reação 1.8.2.1, Reação 1.8.2.2 e Reação 1.8.2.3. [22] [26] [30] [31]



onde X representa o composto halogenado

- Fosforados

Podem ser aplicados de forma química (introduzidos na matriz do polímero) ou física (por incorporação ou revestimento) em materiais orgânicos, como por exemplo poliuretanos e têxteis, e apresentam uma boa performance quando expostos à fonte de ignição. A presença deste tipo de retardantes reduz a concentração dos radicais H e OH traduzindo-se num abrandamento do processo de ignição, combustão e de propagação. Quando expostos a calor, estes compostos reagem formando uma barreira protetora que evita o contacto do material com o oxigénio e minimiza a produção de gases tóxicos e inflamáveis. É de notar que esta camada protetora suporta e resiste a temperaturas ainda mais elevadas. [22] [23] [31-34]



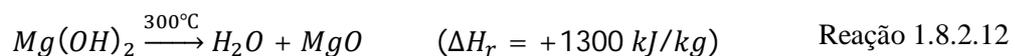
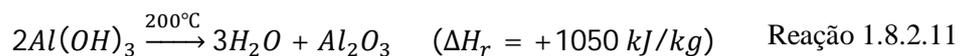


- Azotados

A melamina é bastante utilizada em espumas de poliuretano. Quando aplicada na fase condensada transforma-se numa estrutura ramificada que promove a formação de carvão; na fase gasosa pode ocorrer a libertação de moléculas de azoto que diminuem a volatilidade dos produtos de decomposição formados. Este composto (melamina) juntamente com o fósforo tende a aumentar a capacidade de ligação do fósforo ao polímero onde é aplicado.[22] [31] [35]

- Minerais (baseados em Alumínio e Magnésio)

Os minerais são os retardantes mais baratos disponíveis no mercado, mas em contrapartida é necessário usar grandes quantidades destes compostos para que se verifique uma retardância significativa. O hidróxido de magnésio é o mais usado uma vez que é estável a temperaturas que rondam os 300°C tornando o retardante ideal para polímeros que necessitem de altas temperaturas de manipulação. Por seu lado, o hidróxido de alumínio apenas aguenta temperaturas por volta dos 200°C. Na decomposição térmica dos minerais, Reação 1.8.2.11 e Reação 1.8.2.12, ocorre o consumo de calor que arrefece o polímero (reação endotérmica) e o oxigénio presente é utilizado na formação de água:



Estes compostos são utilizados maioritariamente em cabos de PVC ou poliolefinas. Por vezes o magnésio e o alumínio podem não ser compatíveis com certos polímeros. Para minimizar esta incompatibilidade os minerais podem ser previamente revestidos com materiais orgânicos.[22] [26] [36]

- Outros retardantes

Existem muitas outras substâncias com capacidade de retardar o fogo, como por exemplo, compostos de zinco (promovem a formação de uma camada protetora e quando adicionados a certos polímeros, como PVC, diminuem a formação de fumo); grafite expansível (apesar

de conferir cor ao produto final, quando exposto à chama expande formando uma camada protetora; usada em borrachas, plásticos e espumas); trióxido de antimônio (em conjunto com retardantes bromados ou PVC apresenta boa performance, em contrapartida constitui um problema para o ambiente); entre outros. [22]

1.9. Classificação e ensaios ao fogo

Como qualquer produto disponível no mercado, os materiais de construção regem-se por normas, especificações e certificações a fim de poderem ser comercializados e ao mesmo tempo garantirem ao consumidor as características habituais.

Em relação ao fogo, os materiais podem classificar-se consoante o seu desempenho em termos de reação (contribuição do material para a origem e propagação do fogo) e resistência ao fogo (tempo durante o qual um elemento de construção mantém as suas características funcionais, físicas e mecânicas, sob ação de um incêndio). De uma forma mais detalhada, a reação ao fogo estuda, entre outros parâmetros, a toxicidade, inflamabilidade e calor libertado durante a combustão do material. Por outro lado, a resistência ao fogo (mais aplicada a infraestruturas como lajes, paredes, portas, entre outros) analisa o comportamento e resistência que o material apresenta quando exposto a uma fonte de calor. A Tabela 4 apresenta as principais diferenças referidas anteriormente.

Tabela 4- Comparação entre reação e resistência ao fogo [37]

	Reação ao fogo	Resistência ao fogo
Porquê	Para salvar vidas	
Como	Atrasando o crescimento e desenvolvimento do fogo	Limitando a propagação do fogo para outras divisões
Meios	Diminuição da cinética do fogo	Utilização de barreiras antifogo entre compartimentos
Quando	No estágio inicial do incêndio, retardando o “flashover”	Durante todo o incêndio
O que é avaliado	Reação ao fogo em termos da contribuição para este	Funcionalidades, isolamento de fumo e calor e integridade do material
Cenário de teste	Submeter amostras a fluxos de calor; Análise do desenvolvimento da chama; Ignição do produto até a sua decomposição	Submeter amostras a um aumento de fluxo de calor; Acompanhar a evolução da funcionalidade do produto durante o tempo de exposição

Parâmetros analisados	Calor libertado;	Isolamento de fumo e calor; Integridade do material;
	Queda de gotas/partículas;	
	Propagação de chama; Toxicidade do fumo	

A maioria dos países membros da União Europeia rege-se pelo sistema de Euroclass harmonizado de reação ao fogo. Este sistema tem como objetivo uniformizar a classificação dos materiais e, por este motivo baseia-se na Norma EN 13501-1 “*Fire classification of construction products and building elements*”[38] que estabelece os métodos de ensaios a realizar para classificar os vários materiais em relação à sua reação ao fogo.[39] Segundo a Euroclass os materiais de construção categorizam-se segundo uma classificação principal (Tabela 5) e uma classificação adicional (Tabela 6)

Tabela 5- Classificação principal de acordo com a norma EN 13501-1 [40]

Paredes e tetos	Revestimento e pisos	Segundo a norma DIN 4102	Combustível	Contribuição para o fogo
A1	$A1_{FL}$	A1	Não	Não contribuem para nenhuma etapa do fogo. Por este motivo satisfazem todos os requisitos das classes abaixo
A2	$A2_{FL}$	A2	Não	Satisfazem os mesmos critérios que a classe B de acordo com o teste SBI (EN 13823). Na etapa de desenvolvimento de um incêndio não contribuem significativamente para o seu crescimento e desenvolvimento
B	B_{FL}	B1	Sim	Igual à classe C mas com requisitos mais exigentes
C	C_{FL}	B1	Som	Para além de satisfazer mais rigorosamente os requisitos da classe D, tem limites mais rigorosos de propagação de chama quando sujeitos ao SBI
D	D_{FL}	B2	Sim	Satisfazem os requisitos da classe E, mas ao mesmo tempo são capazes de resistir durante períodos maiores à exposição de uma chama e a libertação de calor durante a combustão é reduzida

E	E_{FL}	B2	Sim	Produtos capazes de resistir, durante um curto período de tempo a uma pequena chama sem que esta se propague significativamente
F	F_{FL}	B3	Sim	A performance destes produtos à reação ao fogo não foi determinada ou se não satisfazem nenhum dos requisitos das classes acima

Tabela 6- Classificação adicional segundo a norma EN 13501-1[40]

Classificação	Produção de fumo	Libertação e queda de partículas/gotas inflamadas
s1	Mais exigente que o s2	-
s2	Desenvolvimento e total de fumo produzido são limitados	-
s3	Sem exigências e limitações de produção de fumo	-
d0	-	Sem libertação e queda de partículas/gotas inflamadas
d1	-	As partículas/gotas inflamadas libertadas não persistem mais do que um dado período de tempo
d2	-	Sem limitação

Consoante o tipo de classificação que se pretende obter, os testes a que o material tem de ser submetido e obter aprovação são diferentes, isto é, no caso de se pretender os requisitos mínimos (classe E) o material apenas tem de passar o teste da pequena chama, também conhecido por teste de inflamabilidade (norma EN ISO 11925-2); no caso de se pretender uma classificação superior (como por exemplo classe B) o material já tem que sofrer uma bateria de testes que é baseada no teste SBI (Single Burning Item) (norma EN 13823:2002-02). A calorimetria de cone (norma EN 5660-1) é um teste que apesar de não ser tão rigoroso como o SBI, fornece parâmetros importantes para prever o comportamento do material quando submetido a este teste, mas a custos mais reduzidos.

Os Estados Unidos da América, regem-se pelas normas ASTM, nomeadamente pela norma ASTM E 84 (*USA standard*). Esta norma analisa alguns parâmetros, como por exemplo propagação da chama e fumo produzido, que vão de encontro com algumas normas utilizadas na Europa. [41]

1.9.1. Teste pequena chama (ou *Flame Ignitability Apparatus*)

No teste de inflamabilidade, uma amostra de 250 mm por 90 mm previamente marcada é colocada num suporte, que por sua vez é fixado verticalmente dentro de um “forno”. Uma chama de gás propano com 20 mm de altura é colocada em contato com a amostra num ângulo de 45°. Por baixo da amostra, encontra-se um papel de filtro, que avalia a inflamabilidade dos detritos em chama que podem cair do provete.

Consoante o tipo de ensaio que se pretende realizar, esta chama pode ser aplicada em dois pontos diferentes: à superfície (40 mm acima da borda inferior do eixo de superfície), ou no bordo (centro da largura da borda inferior), sendo que este último é considerado o ensaio mais agressivo e exigente. O teste, e o tempo de aplicação da chama podem ter duas durações diferentes conforme a classe pretendida. Para se obter uma classe E, o tempo de aplicação da chama é de 15 segundos e o teste termina 20 segundos após a remoção da chama. Para se analisar o comportamento quando sujeito a classes superiores, aplica-se a chama durante 30 segundos e o teste termina 60 segundos após a remoção da chama. Em qualquer dos casos se a chama no provete se extinguir antes do tempo máximo estipulado, o teste é dado como terminado. A atribuição da classificação deste teste (classe E) é baseada no comprimento destruído durante o ensaio (< 150 mm) e dentro do tempo definido e na não inflamabilidade do papel de filtro colocado debaixo da amostra. [26][42][43]

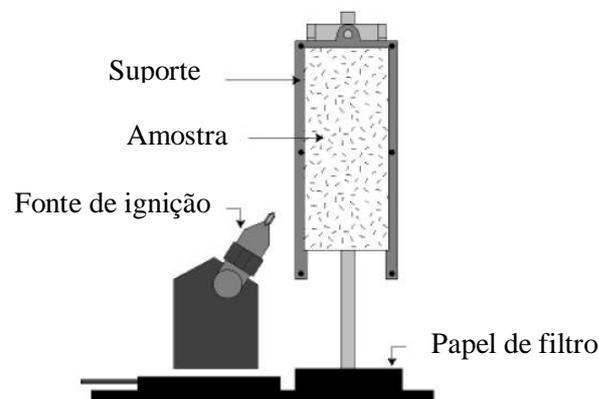


Figura 15- Montagem experimental do teste de inflamabilidade.

1.9.2. Calorimetria de cone

Como referido anteriormente este método é utilizado como referência para outros métodos de ensaio como por exemplo o SBI e o “*room corner test*” (norma ISO 9705). Sendo um teste de simulação, os seus resultados fornecem previsões importantes sobre o comportamento do material quando sujeito a um incêndio real.

Este teste tem como objetivo avaliar e quantificar a taxa de calor libertado (kW/m^2), a libertação total de calor (MJ/m^2), a perda de massa (g/s), o calor líquido eficaz de combustão (MJ/kg) e a taxa de produção de fumo (m^2/s). Para se obter estes valores, uma amostra de dimensão $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ e uma espessura não superior a 50 mm é sujeita a um nível específico de radiação. Esta radiação, aquece a superfície da amostra que acaba por libertar gases de combustão que são recolhidos por um exaustor e transportados por um sistema de ventilação adequado. Enquanto a produção de fumo é medida continuamente, o calor libertado é medido através da concentração de oxigénio presente nesse mesmo fumo.[25] [44] [45]

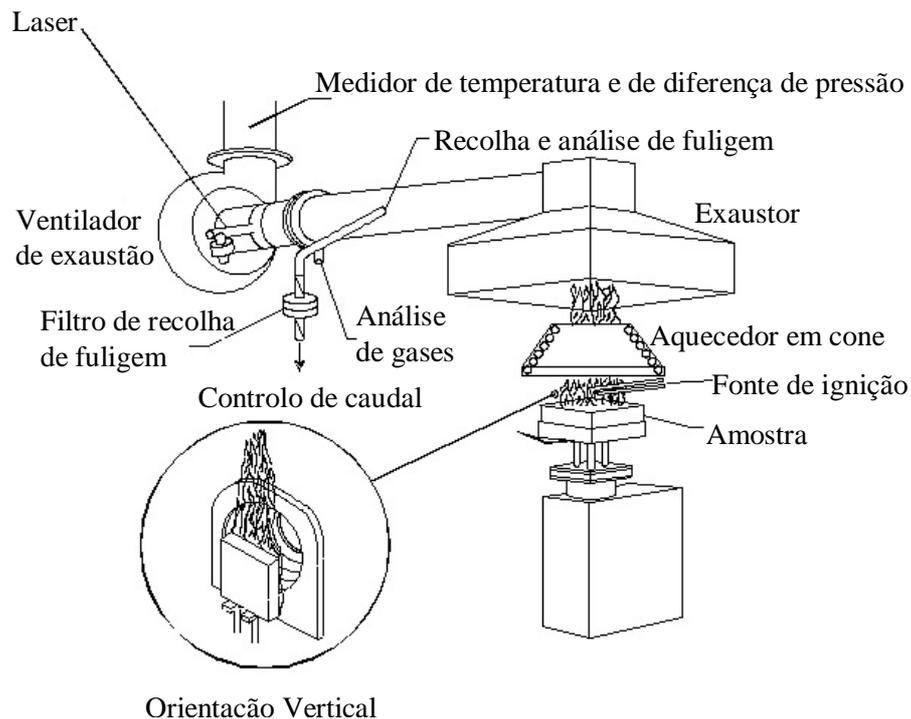


Figura 16- Esquema experimental da calorimetria de cone [26][45] [46]

1.9.3. SBI (*Single Burning Item*)

O SBI é o teste mais completo e exigente na classificação de materiais em relação ao fogo. Por este motivo é utilizado quando se pretende alcançar uma classe mais elevada (A, B, C e D por exemplo). Tal como no teste de calorimetria de cone, é possível obter por meio deste teste os seguintes parâmetros: taxa de libertação de calor (kW); libertação total de calor (MJ) e taxa de produção de fumo (m^2/s). Visualmente pode-se ainda observar a propagação da chama e a formação e queda de partículas/gotas.

Sendo um ensaio que simula bastante a realidade, a amostra é de grandes dimensões e assemelha-se o mais possível ao produto final acabado e pronto a usar. A amostra é constituída por

Capítulo I - Introdução

dois painéis ($1,00\text{ m} \times 1,50\text{ m}$ e $0,49\text{ m} \times 1,50\text{ m}$) que fazem entre si um ângulo de 90° . No canto formando por estes dois painéis é colocada uma fonte de ignição que liberta uma taxa de calor de sensivelmente 30 kW durante 21 minutos (duração do ensaio). Os gases libertados passam por um exaustor que mede a libertação de calor e a produção de fumo.[47] [48]

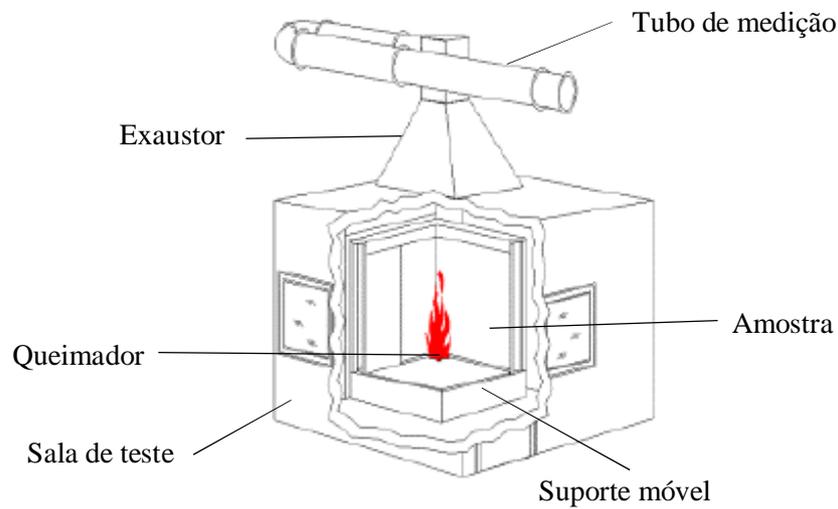


Figura 17- Esquema experimental do SBI. [40] [48]

Capítulo II – Materiais e Métodos

Ao longo deste capítulo é realizada uma descrição das diversas matérias-primas utilizadas, bem como do procedimento experimental realizado a nível laboratorial. Os diferentes métodos de ensaio e equipamentos utilizados também são abordados e referenciados neste capítulo.

2.1. Identificação das matérias-primas

A realização deste trabalho experimental baseou-se em duas formulações distintas: uma contendo dois tipos de granulados de cortiça (que diferem entre si na sua granulometria e densidade); a outra, uma mistura de cortiça com espumas de poliuretano (EP). Em ambos os casos a aglutinação dos materiais foi realizada com uma resina de PU.

O granulado de cortiça utilizado é resultante dos processos de trituração da ACC, que provem de cortiça não utilizada na produção de rolhas.

A estas duas formulações foram adicionados diferentes retardantes. A base que os constituem é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7- Diferentes retardantes de chama utilizado

Retardante	Base do retardante
P (liq.)	Fósforo em base solvente
Al	Hidróxido de Alumínio
P (aq.)	Fósforo em base aquosa
Zn	Zinco
Mg	Hidróxido de Magnésio
P (s-1)	Fósforo (partículas sólidas)
Poli	Pólios sólido
N	Azoto (partículas sólidas)
Graf1	Grafite
Graf2	Grafite expandida
P (s-2)	Fósforo sólido

Para além da adição de retardantes às formulações previamente referidas, foram também desenvolvidas novas formulações de aglomerados em que o material adicionado já apresentava propriedades e características retardantes, a fim de melhorar estas mesmas propriedades no produto final. Mais uma vez, estas matérias-primas são subprodutos oriundos de diversas entidades externas.

Dentro destas matérias-primas podem-se encontrar materiais como EPS, outras espumas de PU, tecidos (couro e algodão), borras de café, entre outras. A substituição da cola de PU, por outros aglutinantes como por exemplo, PVC, silicato de sódio e uma resina MUF (Melamina-Ureia-Formaldeído), foram também considerados nestas novas formulações.

2.2. Procedimento experimental realizado a nível laboratorial

Esta seção encontra-se dividida em duas partes: na primeira parte descreve-se o procedimento de fabrico dos aglomerados padrão (processo semelhante ao realizada à escala industrial) e na segunda parte são reveladas as diferentes vias adotadas para a aglomeração da cortiça com os diferentes retardantes e/ou novos materiais (incorporação e/ou coating).

2.2.1. Formulação padrão

A formulação padrão é aquela à qual ainda não foram incorporados qualquer tipo de aditivos e os seus constituintes encontram-se descritos na Tabela 8.

Tabela 8- Formulações padrão utilizadas

P1 (formulação padrão apenas de cortiça)	P2 (formulação padrão cortiça + EP)
Cortiça de granulometria elevada	Cortiça de granulometria média
Cortiça de alta densidade	EP de granulometria semelhante
Resina de PU	Resina de PU
Água	Água

Como exemplificado na Figura 18, este procedimento experimental inicia-se com a seleção dos materiais a utilizar (1) e com a pesagem das diferentes matérias-primas (2). A quantidade a pesar depende do molde utilizado e da densidade final pretendida. De seguida, transferem-se estes materiais para um misturador vertical (3) primeiro os componentes sólidos, seguindo-se os componentes líquidos. Deixa-se misturar durante alguns minutos (4), e após descarga (5) e limpeza do misturador (6), a mistura é transferida para um molde (7) onde é identificada (8) e prensada (9). Segue-se então o processo de cura da resina (10) que ocorre durante um determinado período de tempo a uma temperatura suficiente para que este processo ocorra. Após esta etapa, deixa-se o molde arrefecer à temperatura ambiente e procede-se à sua desmoldagem (11). Por fim, os blocos formados

sofrem um processo de laminagem (9) onde são laminados com a espessura pretendida, 2 mm, dando assim origem ao produto final (12).

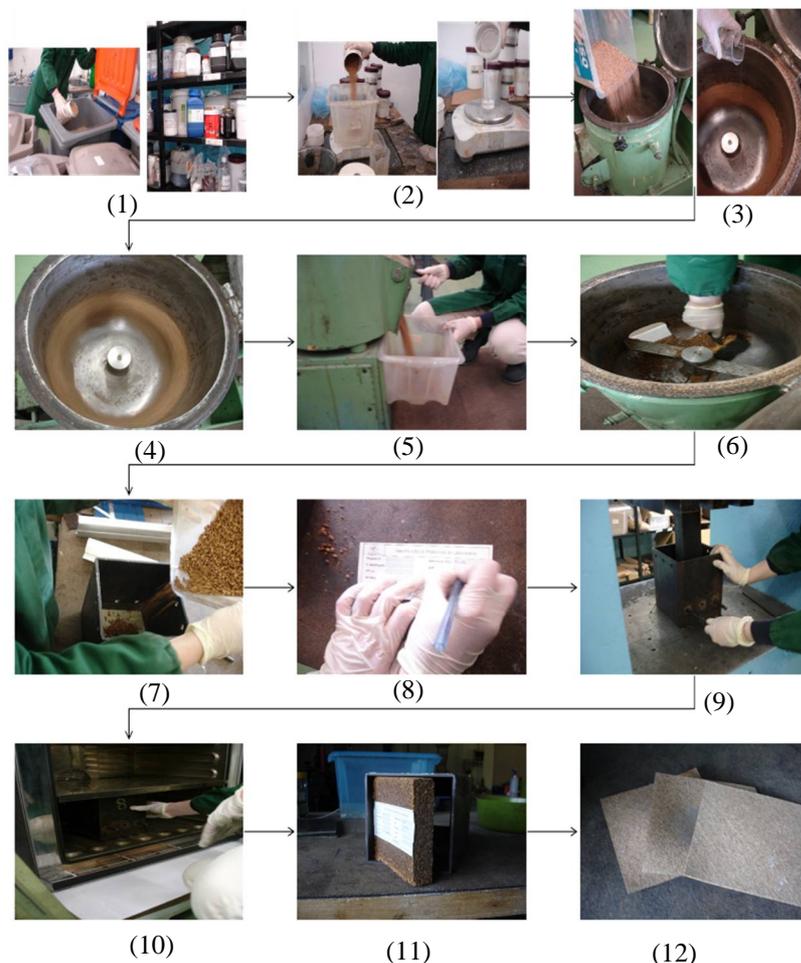


Figura 18- Procedimento experimental de produção de aglomerados

2.2.2. Formulações retardantes e novas formulações

As formulações retardantes são formulações padrão às quais foram adicionados um ou mais dos retardantes apresentados na Tabela 7. As novas formulações são aquelas em que um ou mais dos componentes da formulação padrão foram substituídos por novos materiais.

O procedimento experimental realizado foi análogo ao apresentado na seção 2.2.1, diferenciando-se apenas nas matérias-primas utilizadas e na ordem de adição das mesmas. A escolha dos retardantes foi baseada, por vezes, em sinergias relatadas na literatura. Estas alterações na ordem de adição passam por adicionar primeiro a cortiça, seguida da cola e dos retardantes, ou adicionar os retardantes diretamente na cola, e têm como objetivos minimizar as perdas de material (no caso da adição de retardantes em pó), estudar a influência do método de adição dos retardantes sólidos quer

no seu comportamento ao fogo quer nas propriedades mecânicas do produto final obtido, e observar possíveis dificuldades aquando da realização do mesmo processo a nível industrial.

A aplicação de *coating* foi realizada de forma manual e com o auxílio de um pincel, sobre as formulações padrão P1 e P2, e sobre formulações que já continham retardantes incorporados.

É ainda de referir que para este tipo de formulações foram utilizados moldes de pequenas dimensões (15 × 15 × 3,5 cm) de forma a minimizar desperdícios e custos laboratoriais. A percentagem de retardante utilizada também teve em conta este último critério. Apenas foi utilizado um molde de maior dimensão (16 × 42,5 × 3,5 cm) para as amostras que foram testadas pelo teste de pequena chama nas instalações do INEGI.

Da Tabela 9 à Tabela 11, presentes na seção 3.1, são apresentadas as principais formulações realizadas juntamente com os resultados dos testes efetuados e uma estimativa do incremento de custo em relação ao produto já existente (sem retardante). Esta estimativa é essencial para se poder ter uma perspetiva de como o produto formulado se posicionaria economicamente no mercado.

2.3. Ensaaios realizados e equipamentos utilizados

2.3.1. Ensaaios ao fogo

2.3.1.1. Nível laboratorial/comparação

Por forma a prever e a testar o comportamento ao fogo das formulações desenvolvidas, sujeitaram-se estas amostras a uma pequena fonte de ignição proveniente de um bico de bunsen. Para tornar este ensaio mais rigoroso e, ao mesmo tempo uniforme por questões de comparação entre amostras e formulações, utilizou-se um processo semelhante ao apresentado pela norma EN 60695 11-10 e ASTM D 635-03 (UL-94 teste). É de salientar que o processo utilizado é expedito e de fácil implementação.

Após a laminagem do bloco em amostras com espessura de 2 mm, procede-se à preparação dos provetes com dimensões de 13 mm × 125mm com marcas aos 25 mm e 100 mm de modo a delimitar o máximo de comprimento que pode ser destruído durante o ensaio. O provete é exposto de forma horizontal à chama (Figura 19). Caso o produto apresente um bom comportamento, procede-se a um novo ensaio mas posicionando, desta vez, a amostra de forma vertical, tornando-se assim o ensaio mais agressivo em termos de combustão e mais rigoroso para comparação com os testes de certificação.

Para simular o comportamento do material quando submetido ao teste de pequena chama (teste realizado para se obter a classificação mínima de retardância ao fogo exigida), o teste tem uma

duração total igual ou inferior a 60 segundos: 30 segundos de aplicação de chama mais 30 segundos para a extinção do provete.

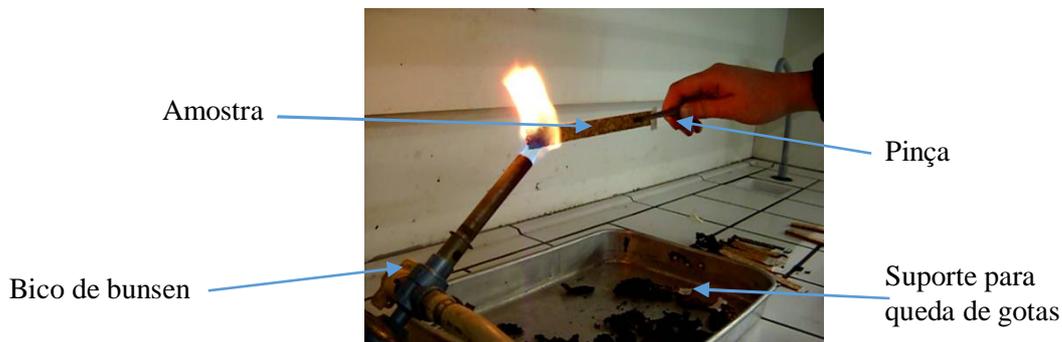


Figura 19- Ensaio laboratorial de queima

2.3.1.2. Nível de certificação

Quando as amostras apresentam um bom comportamento no ensaio descrito na seção 2.3.1.1 podem ser sujeitas a um teste mais rigoroso realizado nas instalações do INEGI (Instituto Nacional Engenharia e Gestão Industrial) localizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (Figura 20).

O teste mencionado é o teste da pequena chama cujo procedimento experimental se encontra descrito anteriormente na secção 1.9.1. Na preparação da amostra é marcado o limites máximo que a chama pode atingir, para passar na certificação ($< 150\text{ mm}$), bem como o centro da mesma para se saber onde a chama tem de ser aplicada. Antes de se colocar a amostra no suporte de ensaio, também é necessário decidir se o material vai ser testado isoladamente ou em conjunto com uma placa de *plywood*, por forma a simular o produto na sua forma de aplicação final e real.

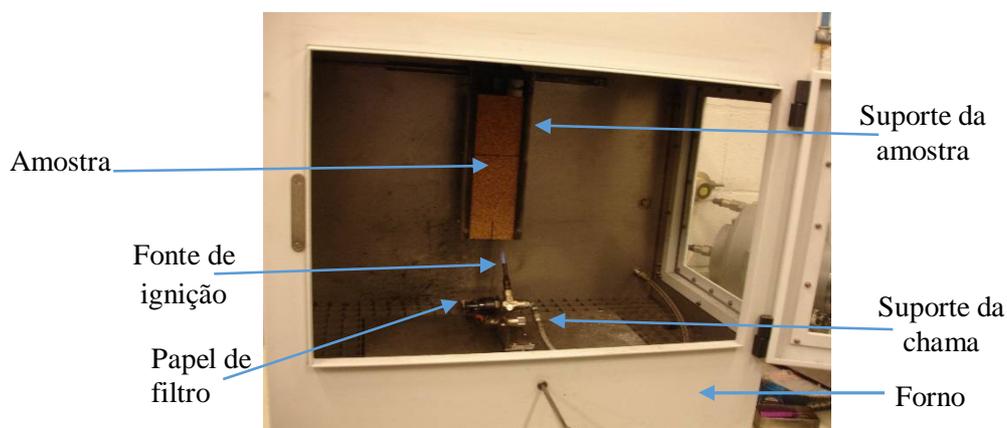


Figura 20- Equipamento INEGI para o teste da pequena chama

2.3.2. Ensaio mecânicos

Para garantir a uniformidade dos produtos colocados no mercado, as suas características e propriedades têm que se encontrar dentro das especificações previamente estipuladas. Para confirmar estes parâmetros, os produtos sofrem um controlo de qualidade composto por um conjunto de testes que analisam a densidade aparente, tensão de rutura, compressão e recuperação que tem por base a norma ISO 7322:2000 - “*Composition cork- Test methods*”. A qualidade da agregação do material é analisada através do ensaio de água a ferver.

No caso das formulações retardantes, estes ensaios também tiveram como objetivo verificar se o modo de aplicação dos diferentes retardantes, bem como os diferentes tipos de retardantes influenciariam estas propriedades. Nas novas formulações também serviu para estudar o comportamento dos novos materiais adicionados e classifica-los em comparação com as formulações padrão P1 ou P2.

2.3.2.1. Densidade aparente

Para a determinação deste parâmetro começa-se por pesar a massa do provete (Figura 21). De seguida mede-se a sua largura, comprimento e diâmetro. O valor da densidade é obtido através da Equação 2.3.1 que já se encontra nas unidades SI (kg/m³).

$$\rho = \frac{m}{l \times c \times e} \times 10^6 \quad \text{Equação 2.3.1}$$

onde: ρ = densidade aparente (kg/m³); m = massa provete (g); l = largura (mm); c = comprimento (mm); e = espessura (mm).

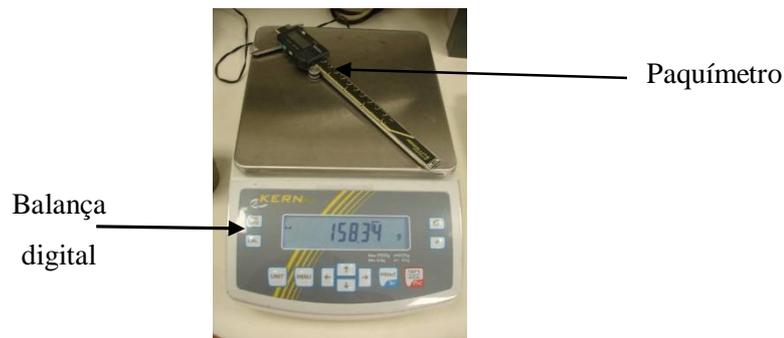


Figura 21- Aparelhos utilizados para a determinação da densidade aparente

2.3.2.2. Tensão de rutura

Neste ensaio o produto laminado é cortado, com o auxílio de um cortante que já apresenta as dimensões corretas (100 mm × 50 mm). Por forma a se exercer uma força no comprimento do provete, este é colocado verticalmente no aparelho e encontra-se preso por duas garras, uma no topo e outra no fundo, como demonstrado na Figura 22. Uma vez ajustadas as condições de operação do equipamento, inicia-se o ensaio e regista-se o valor final da força aplicada após ocorrer a rutura. Este valor é substituído na Equação 2.3.2, que fornece o valor da tensão de rutura do material analisado.

$$TR = \frac{F}{l \times c} \times 10^3 \quad \text{Equação 2.3.2}$$

onde: TR = tensão de rutura (kPa); l = largura (mm); c = comprimento (mm); F = força aplicada que origina a rutura do material (N).

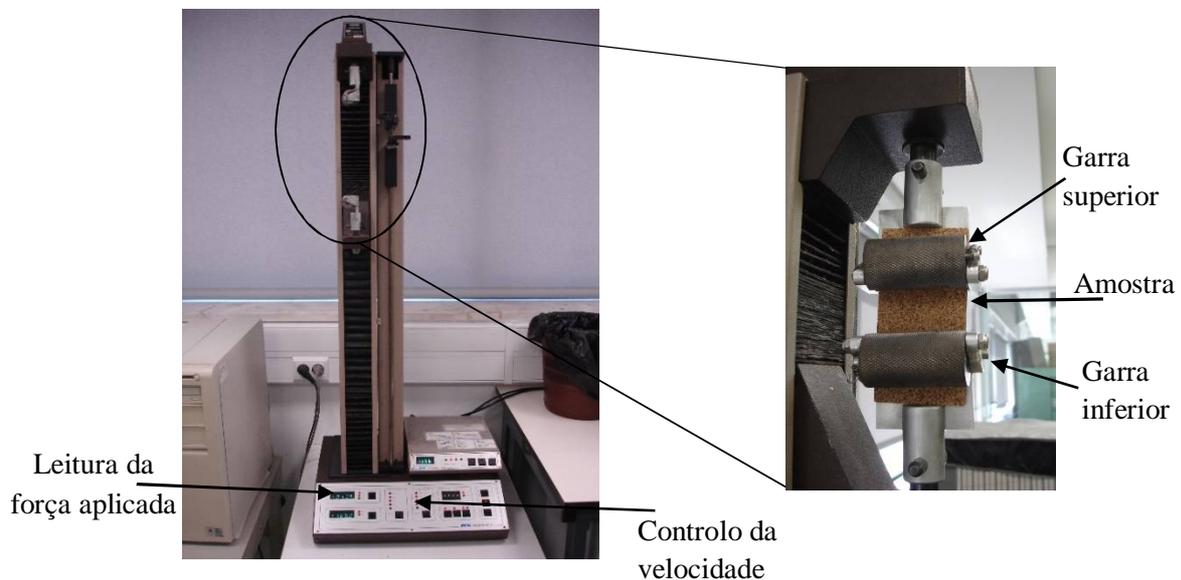


Figura 22- Equipamento para a determinação da tensão de rutura

2.3.2.3. Compressão e recuperação

O provete previamente cortado (com as dimensões 50 mm × 50 mm) é colocado no centro do calcador (Figura 23). Uma vez que a espessura mínima para a realização deste ensaio é de 3,2 mm, é necessário colocar dois provetes, um em cima do outro. Após se registar a espessura final, exerce-se durante 60 segundos uma pressão de 100 Psi na amostra através do calcador que apresenta um diâmetro de 28,7 mm e regista-se o novo valor de espessura. Remove-se o calcador e passados outros 60 segundos regista-se a espessura final do material colocado. Substituindo os vários valores obtidos na Equação 2.3.3 e Equação 2.3.4, obtêm-se os valores de compressão e recuperação, respetivamente.

$$Comp = \frac{d_1}{e} \times 100 \quad \text{Equação 2.3.3}$$

$$Rec = \frac{d_1 - d_2}{e} \times 100 \quad \text{Equação 2.3.4}$$

onde: Comp = compressão do material (%); Rec = recuperação do material (%); e = espessura (mm); d_1 = espessura do provete após aplicação da força (mm) d_2 = espessura do provete no final do ensaio (mm).

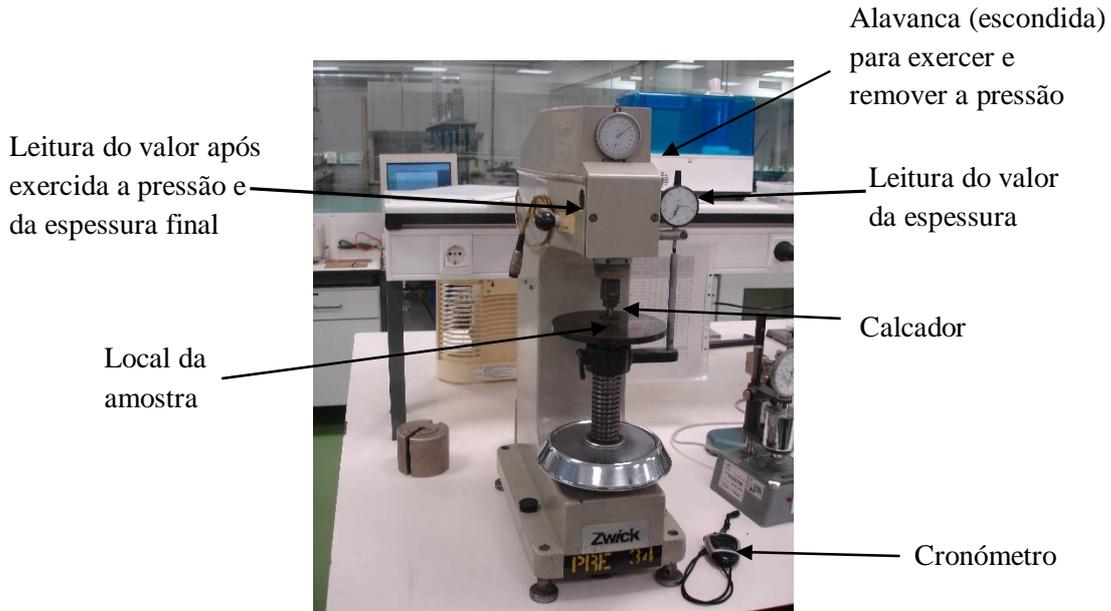


Figura 23- Equipamento para a determinação da compressão e recuperação

2.3.2.4. Teste da água a ferver

Este ensaio consiste em colocar as amostras num recipiente com água a ferver durante 3 horas (Figura 24). Ao fim deste tempo verifica-se se ocorreu, ou não, desagregação do material.



Figura 24- Equipamento utilizado no teste da água a ferver

Capítulo III – Resultados e Discussão

Os principais resultados obtidos bem como a discussão dos mesmos com base em ensaios realizados previamente, especificações e literatura, são apresentados neste terceiro capítulo.

3.1. Ensaio ao fogo

Uma vez submetidas três amostras de cada formulação a uma fonte de ignição através do processo descrito na seção 2.3.1.1, registou-se o seu comportamento, em relação à formulação padrão, em tabelas. Com estas tabelas é pretendido avaliar alguns parâmetros como, por exemplo, se a formulação apresenta, ou não, características retardantes, comprimento destruído e se ocorre a queda de gotas. Estes parâmetros serão todos refletidos na classificação final atribuída. É importante referir que estas comparações são qualitativas e não quantitativas.

Os principais resultados obtidos encontram-se nas Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11, onde o símbolo € presente na coluna “incremento de custo”, representa quanto mais caro fica a adição da propriedade ignífuga em relação à formulação normal sem retardante.

3.1.1. Ensaio realizado previamente

Sendo esta dissertação a continuação de um trabalho previamente realizado é essencial referir alguns resultados anteriormente obtidos. Os resultados descritos nesta seção foram realizados nas seguintes formulações diferentes das utilizadas neste trabalho: formulação P3 (composta por cortiça de alta densidade e amostras com 2 mm de espessura); formulação P4 (composta por cortiça de baixa densidade e amostras com 10 mm de espessura). É de salientar que nesta seção também se encontra um resultado previamente obtido para a formulação P1 (composta por dois tipos de cortiça, na maioria de alta densidade e amostras com 2 mm de espessura) resultante da substituição da cola normalmente utilizada pela cola com características e propriedades ignífugas.

A estas formulações, P3 e P4, foram utilizados diferentes tipos e quantidades de retardantes de chama. A aplicação dos retardantes utilizados, na sua maioria minerais e fosforados, às formulações anteriormente referidas, ocorreu através de processos de incorporação ou de revestimento (*coating*).

Dos ensaios realizados nas instalações do INEGI segundo a norma ISO 11925 (*Flame Ignitability Apparatus*) às amostras em que o retardante foi incorporado na formulação P3, concluiu-se que as amostras que continham minerais apresentam menores tempos de ignição e maiores tempos para ocorrer a extinção total da chama do que os compostos fosforados. Por este motivo, pode-se afirmar que os retardantes com base de fósforo são desde já os que apresentam os melhores resultados

Capítulo III – Resultados e Discussão

(maiores tempos de ignição e menores tempos para a extinção total da chama) em comparação com os compostos minerais. No caso das amostras com retardante incorporado baseadas na formulação P4 e comparando com os resultados obtidos a formulação P3, observa-se que a formulação P3 apresenta piores resultados que a formulação P4. Esta observação deve-se sobretudo às diferenças de massas, espessuras e densidades apresentadas por cada uma das amostras.

Em relação à aplicação de um revestimento retardante sobre os aglomerados P3, foram enviadas amostras padrão para um colaborador que procedeu à aplicação desta camada através de dois processos: pistola ou imersão. Foram preparadas três amostras: duas com retardantes fosforados que diferem entre si no modo de aplicação da camada; e a outra composta por ácido férrico aplicado por com uma pistola. Dos resultados obtidos no ensaio de pequena chama concluiu-se que: a) o tempo de ignição para qualquer um dos casos é semelhante (2-3 segundos); b) a amostra com o retardante fosforado incorporado por imersão, apesar de apresentar menor comprimento de provete destruído (31 *cm* contra 37 – 39 *cm* das outras amostras) é o que apresenta maior tempo para que a chama se extinga (30 segundos vs. 34-35 segundos das outras duas amostras).

É ainda de referir que a formulação P4 foi submetida a um ensaio SBI experimental. Os resultados facultados indicam que a potencial classificação atribuída a este material é classe E, com produção de fumo s_1 e queda de partículas inflamáveis d_0 . Por outras palavras, significa que este produto apenas consegue alcançar a classe mínima de retardância ao fogo exigida por legislação; não existe muita produção de fumo nem desenvolvimento do mesmo; e não ocorre nem a libertação nem a queda de gotas/partículas inflamáveis.

Posteriormente, e em parceria com uma entidade externa, foi desenvolvida uma nova cola com características ignífugas que proporcionasse retardância ao fogo. Após realizados vários testes, a nova formulação desenvolvida, baseada em cortiça de alta densidade, com este novo ligante apenas alcançou a classe E no sistema de classificação europeu.

O processo de fabrico, laboratorial ou industrial, e o local de onde são retiradas as amostras que posteriormente sofrerão os ensaios de chama (lateral ou meio do cilindro e/ou bloco), afetam significativamente os resultados finais obtidos. Estes desvios de resultados devem-se, na sua maioria, ao processo de aglomeração e conseqüente quantidade de massas de cada composto adicionado. Uma vez que são usadas mais quantidades, os processos de adição de matérias-primas, aglomeração, prensagem, cura da resina ligante e laminagem, podem-se tornar mais complexos e demorados, traduzindo-se assim num produto final que não apresenta as características e especificações desejadas.

3.1.2. Adição de Retardantes

Por forma a perceber o comportamento dos diversos tipos de retardantes ao fogo, foram preparadas algumas formulações constituídas apenas por um tipo de retardante, em que as proporções adicionadas foram semelhantes. Rapidamente se conclui que os retardantes minerais (Al e Mg) são os que apresentam piores resultados, e que o retardante P (liq.), fósforo em base solvente, exibe um comportamento satisfatório.

Apesar do seu bom desempenho, o retardante P (liq.) tem a desvantagem de ser um retardante de elevado custo presente no mercado. Por este motivo, procedeu-se à formulação de blocos com mistura de retardantes. Numa primeira etapa, as formulações foram preparadas com quantidades significativas de forma a excluir de imediato possíveis combinações com piores desempenho, como é o caso das amostras 6 e 46 (Tabela 10). Quando a sua resistência ao fogo era favorável (amostras 7, 32 - Tabela 9) e numa tentativa de reduzir o incremento de custo da formulação, procedeu-se a uma nova aglomeração reduzindo a percentagem de retardante utilizada (amostra 20 e 42, respetivamente - Tabela 9).

A aplicação de um revestimento (*coating*) revelou ser uma boa solução no caso do retardante P (liq.), mas uma vez que este é bastante viscoso são necessárias grandes quantidades para revestir por completo o provete, e este fator reflete-se no custo final (amostra 12- Tabela 9 e amostra 8 Tabela 10). A adição de uma pequena percentagem de água a este reagente, a fim de diminuir a sua viscosidade (amostra 9 - Tabela 10), provoca um agravamento nos resultados finais observados. O retardante P (aq.), fósforo em base aquosa, também não se apresenta como a solução mais indicada visto que mesmo adicionando outro retardante sólido (amostra 27 - Tabela 9) ou se aumente as demãos aplicadas (amostra 29 - Tabela 9) o seu resultado é negativo. Formulações incorporadas com retardante e posteriormente revestidas por *coating* também foram analisadas, mas devido à relação incremento de custo vs. desempenho ao fogo não ser a desejada, não serão apresentadas.

A principal desvantagem da aplicação de *coating* a produtos cuja aplicação final se destina a *underlays* encontra-se no facto destes encontrarem maioritariamente em *sandwichs*, isto é entre dois materiais. Uma vez que a adesão da cortiça a estes materiais é efetuada através de resinas facilmente inflamáveis (que por sua vez cobririam a camada retardante previamente aplicada) a resistência do produto final acaba por ser enfraquecida devido à aplicação das referidas resinas, anulando deste modo as vantagens que o *coating* traria.

A combinação de retardantes de fósforo, melamina e polióis sólidos testada nas amostras 34, 35, 36 e 39 (Tabela 9) podendo o retardante de fósforo, retardante P(s-1), ser substituído por outro igual, mas proveniente de um fornecedor diferente (retardante P(s-2)), amostras 37 e 38 - Tabela 9, respetivamente) foi outra estratégia estudada. Concluiu-se que ambas as combinações não apresentavam os resultados pretendidos, e que a troca de fornecedor não afetou significativamente o

comportamento do material ao fogo. A duplicação da quantidade de retardante (amostra 35- Tabela 9), melhorou apenas ligeiramente os resultados obtidos anteriormente. Ao preparar esta formulação observou-se que durante o processo de mistura dos sólidos no misturador vertical, existia uma perda considerável de pó proveniente dos retardantes sólidos utilizados. Desta observação juntamente com a necessidade de minimizar a perda de matéria-prima e por questões de segurança, surgiu o interesse de averiguar se o método de adição de retardantes sólidos durante a aglomeração dos blocos iria influenciar o seu comportamento aquando da sua exposição a uma chama. Deste modo, foram preparados três blocos em que no primeiro, amostra 34, o retardante foi adicionado antes da cola, no segundo o retardante foi adicionado na cola (amostra 36) e no terceiro, e por exclusão de partes, o retardante foi adicionado depois da cola (amostra 39). Em relação ao fogo, as amostras 35 e 39 apresentaram melhores resultados que a amostra 34. Este resultado pode ser explicado com base na perda de retardante que se verificou ao longo da aglomeração da amostra 34, e na facilidade que o retardante tem de se ligar a outros componentes no caso de ser adicionado na cola ou depois de esta já se encontrar agregada à cortiça. Deste pequeno estudo ainda se pode observar que nas amostras 36 e 39 não é tão visível a presença de partículas sólidas brancas do que na amostra 34.

Sabendo pelos ensaios anteriores que o retardante P (liq.) apresenta um comportamento satisfatório ao fogo, que a combinação fornecida é composta por azoto (retardante N) e através de literatura estes dois apresentam uma boa sinergia, despertou a curiosidade de substituir o retardante de fósforo sólido (P(s-1) e/ou P(s-2) pelo retardante P (liq.), amostra 40. A substituição do fósforo sólido pelo fósforo em base solvente mantendo os restantes compostos e proporções, melhorou bastante o comportamento ao fogo do material.

Tendo em conta o mercado em que estes produtos serão inseridos e a formulação retardante já fabricada na empresa, a maioria das propostas exibidas apresentam um problema em comum: o seu incremento de custo ser elevado. Por este motivo optou-se por realizar uma nova abordagem ao tema utilizando-se as combinações de retardantes com melhores resultados. Sendo assim, estipulou-se o incremento máximo de custo que a formulação poderia sofrer e, com este valor determinou-se a quantidade máxima de cada retardante a utilizar. As amostras 45, 46 e 47 são o resultado desta abordagem. Os resultados apresentados são positivos e devem-se à capacidade de formação de uma camada protetora bem como de supressão de oxigénio e arrefecimento proveniente dos retardantes utilizados (fósforo e fosforo em base aquosa). Contudo, a baixa quantidade de retardante aplicada faz com que as amostras realizadas não sejam capazes de passarem no teste de certificação para classificação E realizado nas instalações do INEGI.

Em relação às formulações baseadas em espuma de poliuretano foi também realizado um estudo que pretendeu avaliar se um pré-tratamento a este material (amostra 1 - Tabela 10), à cortiça (amostra 5 - Tabela 10), ou a ambos em simultâneo (amostra 2 - Tabela 10) melhorariam a retardância

Tabela 9- Principais formulações realizadas e resultados obtidos tendo por base a formulação P1

Amostra	Qtd. e tipo de retardante utilizado	Modo de aplicação	Comportamento ao fogo	Incremento de custo	Observações
3	< 25% P (liq.) + < 35% água	Incorporação	- - -	€€€€	
4	< 25% Al	Incorporação	- -	€	
7	< 25% P (liq.) + < 10% Al	Incorporação	+ +	€€€€	
12	P (liq.)	Revestimento	+ +	€€€€€€	Testado INEGI
13	P (liq.) + < 15% água + < 10 % Al	Revestimento	+ +	€€€€€€	Testado INEGI
16	< 10% Zn	Incorporação	- -	€€	
20	< 20% P (liq.) + < 15% Al	Incorporação	+ +	€€€	Menor qtd. de B que no 7
21	< 25% P (aq.)	Incorporação	-	€	
24	P (aq.)	Revestimento	-	€€€	
27	P (aq.) + < 10% Zn	Revestimento	- -	€€€	
29	P (aq.)	Revestimento	- -	€€€€€€	2 de mão
32	< 25% P (aq.) + < 10% P (liq.)	Incorporação	+ +	€€	
34	< 11% P(s-1) + < 7% N + < 7% Poli	Incorporação	- - -	Não calculado	Adicionado antes da cola
35	< 17% P(s-1) + < 9% N + < 9% Poli	Incorporação	- -	Não calculado	Dobro da qtd. do 34
36	< 11% P(s-1) + < 7% N + < 7% Poli	Incorporação	- -	Não calculado	Adicionado na cola
37	< 11% P(s-2) + < 7% N + < 7% Poli	Incorporação	- -	€	Adicionado na cola
38	< 11% P(s-2) + < 7% N + < 7% Poli	Incorporação	- -	€	Pouco melhor que 39
39	< 11% P(s-1) + < 7% N + < 7% Poli	Incorporação	- -	Não calculado	Adicionado depois da cola
40	< 11% P(liq.) + < 7% N + < 7% Poli	Incorporação	+ +	€€	
42	< 20% P (aq.) + < 10% P (liq.)	Incorporação	+ +	€€	
45	< 7% P (liq.)	Incorporação	+	€	Custo não superior a €
47	< 12% P (liq.)	Incorporação	-	€	Custo não superior a €

Tabela 10- Principais formulações realizadas e resultados obtidos tendo por base a formulação P2

Amostra	Qtd. e tipo de retardante utilizado	Modo de aplicação	Comportamento ao fogo	Incremento de custo	Observações
48	< 10% P(liq.) + < 6% N + < 6% Poli	Incorporação	+	€	Custo não superior a €
49	< 15% Graf1	Incorporação	--	Não calculado	
51	< 15% Graf2	Incorporação	--	Não calculado	
1	< 25% P (liq.)	Incorporação	--	€€€€	Pré-tratamento EP
2	< 25% P (liq.)	Incorporação	--	€€€€	Pré-tratamento em ambos
5	< 25% P (liq.)	Incorporação	---	€	Pré-tratamento cortiça
6	< 25% P (liq.) + < 10% Al	Incorporação	---	€€€€	Pré tratamento cortiça; inc do Al na formulação
8	P (liq.)	Revestimento	++	12x €	
14	P (liq.) + < 15% água + < 10% Al	Revestimento	-	7x €	
15	< 10% Zn	Incorporação	--	€€€	
18	< 15% P (liq.) + < 20% Al	Incorporação	++	€€€	
22	< 25% P (aq.)	Incorporação	--	€	
23	P (aq.)	Revestimento	--	€	
28	P (aq.)+ < 10% Zn	Revestimento	---	€€	
46	< 20% P (aq.) + < 10% P (liq.)	Incorporação	--	€€	
50	< 15% Graf1	Incorporação	--	Não calculado	
52	< 15% Graf2 + < 10% P (liq.)	Incorporação	-	Não calculado	

ao fogo desta formulação P2. O pré-tratamento consistiu em adicionar o retardante P (liq.) previamente aos granulados deixando-os atuar durante 24 horas. Como se pode verificar na classificação atribuída esta abordagem pouco contribuiu para esta melhoria. Os resultados obtidos podem ser explicados pela molhabilidade superficial observada nos grânulos de espuma de poliuretano e de cortiça, que dificultou o posterior processo de aglutinação, bem como na impermeabilidade apresentada por estes dois componentes.

Numa fase inicial da execução da parte prática desta dissertação e a fim de se perceber melhor o funcionamento do teste de certificação realizado no INEGI, realizou-se este teste a quatro amostras que até a data apresentavam o melhor comportamento. As amostras selecionadas (amostra 13 e 20 - Tabela 9; amostra 8 e 14 - Tabela 10) foram testadas agregadas a uma placa de *plywood* e nestas condições ambas passariam o teste e obteriam a classe E. Apesar de serem formulações distintas com quantidades de retardantes diferentes a amostra 14 foi a que apresentou melhores resultados (maior tempo de ignição e menor comprimento destruído), seguida da amostra 13, 20 e 8. A título de curiosidade, a amostra 20 também foi submetida ao mesmo ensaio, mas desta vez sem suporte de *plywood*. Neste caso o resultado já não foi o mais favorável, tendo mesmo o provete ardido por completo, Figura 25.



Figura 25-À direita: amostra com placa de *plywood*; à esquerda: Resultado final da amostra 20 sem *plywood*

O retardante P (liq.), fósforo em base solvente, é o retardante que apresenta melhor desempenho. Por este motivo, e uma vez que não foi fornecido por parte dos fornecedores mais informações sobre esse mesmo solvente, procedeu-se à realização de uma análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) a fim de se desvendar o solvente base. Esta técnica realizada isoladamente não é suficiente, deste modo, dever-se-ia ter realizado mais métodos de análise complementares

Paralelamente, foram enviadas para o laboratório de fogo da TECNALIA (Laboratório espanhol) as amostras 32 e 40, bem como outras duas referências utilizadas no trabalho previamente

realizado, formulações P3 e P4 que como referido anteriormente apresentam densidades e tipos de granulado de cortiça diferente. A escolha das formulações retardantes a enviar (quantidades e tipo de retardantes utilizados) foi baseada nas melhores soluções encontradas até a altura. A primeira destas duas soluções é composta maioritariamente por P (aq.) com uma pequena percentagem de P (liq.) (amostra 32 ou TEC V, TEC I (formulação P4) e TEC III (formulação P3)) e a segunda solução composta por uma mistura de fosforo em base solvente, azoto, e polióis sólidos (P (liq.), N e Poli, respetivamente) representadas pelas amostras TEC II (formulação P4), TEC IV (formulação P3) e TEC VI ou amostra 40.

Todas estas amostras foram submetidas, com suporte, ao teste de calorimetria de cone (35 kW/m^2) onde os principais parâmetros analisados são: a taxa de calor libertado (kW/m^2) e total de fumo produzido, Figura 26 e Figura 27, respetivamente. O uso de suporte permitiu que as amostras permanecessem sempre à mesma distância durante o decorrer de todo o ensaio.

Por análise dos resultados fornecidos no relatório do ensaio, observa-se de uma forma geral que as amostras baseadas na formulação P3 (TEC III e IV) são as que apresentam maior tempo de ignição da superfície da amostra, seguidas da formulação P1 e P4. Este comportamento é explicado pela elevada densidade apresentada nas formulações P3. Dentro das duas soluções de retardantes utilizadas, a mistura dos retardantes N, Poli e P (liq.) é a que atrasa a ignição da amostra.

Pelo gráfico da taxa de calor libertado (Figura 26) fornecido no relatório do ensaio, observa-se que todas as amostras, apesar de apresentarem um comportamento semelhante ao respetivo padrão, apresentam melhores resultados que estes.

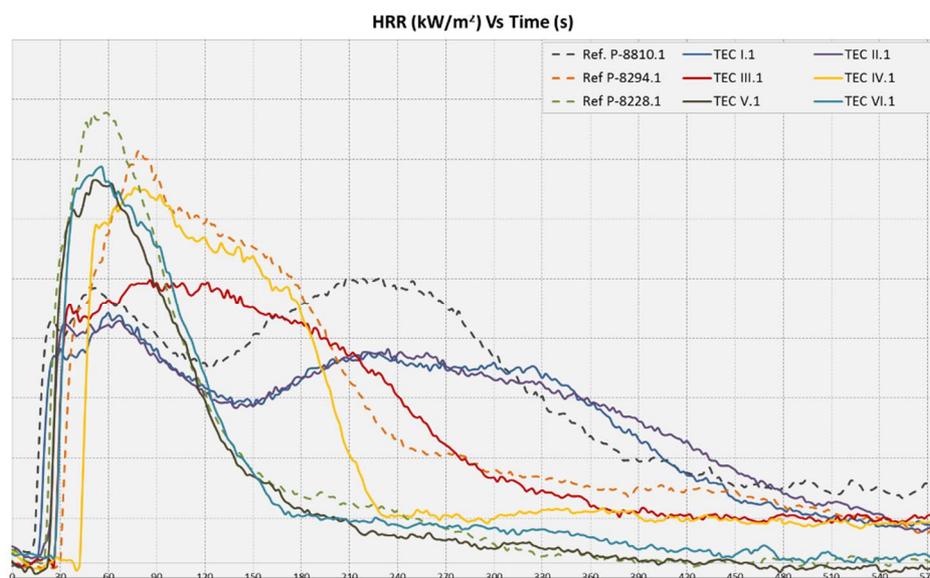


Figura 26- Total de calor libertado (kW/m^3) em função do tempo (s)

Os melhores valores de calor libertado pertencem às amostras baseadas na formulação P1 (TEC V e TEC VI), uma vez que para além de apresentarem menor densidade, por serem compostos por cortiça de baixa densidade, apresentam uma espessura mais elevada. Por este mesmo motivo, estas amostras libertam calor durante mais tempo em comparação com as restantes. Dentro das soluções de retardantes utilizadas, ambas as soluções apresentam resultados muito semelhantes, exceto na formulação P3. Neste caso, a solução baseada apenas em fosfatos apresenta um menor pico de calor libertado mas em contra partida liberta calor durante mais tempo. Uma explicação possível para este resultado encontra-se na quantidade de fósforo presente na amostra. Sendo esta quantidade mais elevada, em comparação com a outra solução de retardante, quando a amostra é exposta a uma radiação ocorre a formação de uma camada protetora que, por sua vez, protege o resto do provete e liberta de forma gradual o calor presente nesta. A base aquosa presente nesta mesma solução faz baixar a temperatura local e, por este motivo, ocorre também uma menor libertação de calor.

Em relação à quantidade total de fumo produzido (Figura 27) todas as curvas apresentam comportamento similar. Numa fase inicial, observa-se uma produção de fumo elevada que após um certo período de tempo, dependendo das amostras, se mantém sensivelmente constante.

Mais uma vez os melhores resultados são apresentados pela mistura dos dois retardantes fosforados. Esta mesma combinação também proporciona valores de área consumida menores. Mais uma vez estes resultados podem ser explicados pela presença de água e pela formação de uma camada protetora característica deste tipo de retardante.

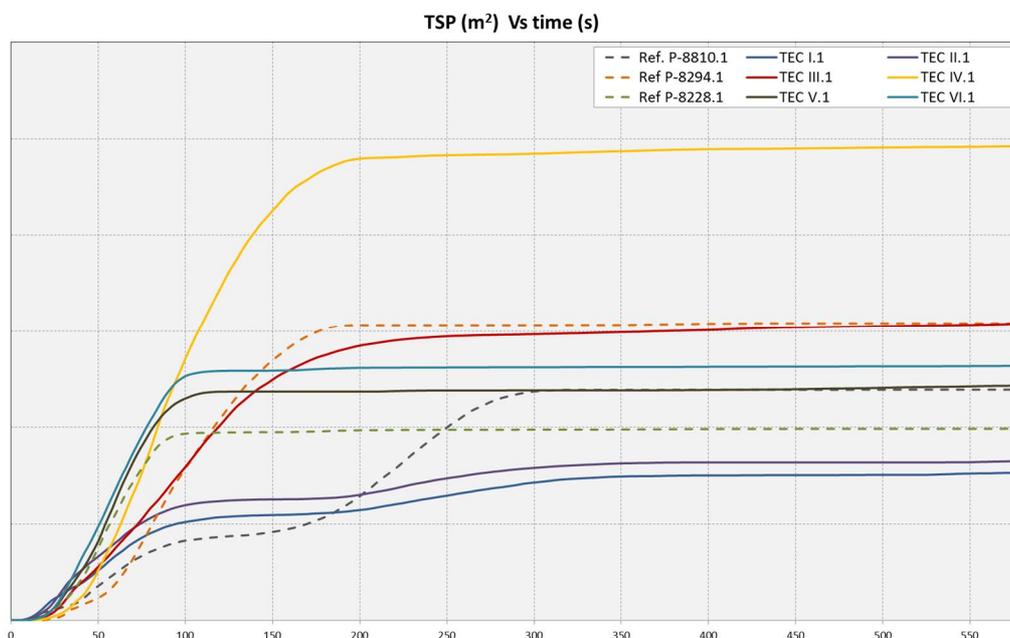


Figura 27- Total de fumo produzido (m^2) em função do tempo (s)

A impregnação ignífuga é um dos métodos mais utilizados na indústria madeireira para proporcionar a estes materiais características de retardância ao fogo. Deste modo e com os propósitos de averiguar o comportamento e resistência de materiais de cortiça a este tratamento e o desempenho ao fogo que o mesmo lhes iria fornecer, foram enviadas, para uma entidade externa, algumas amostras padrão. O *feedback* deste tratamento ainda não foi revelado.

3.1.3. Adição/ substituição por novos materiais e substituição do agente ligante

Uma vez que a utilização de retardantes não apresentava a relação desempenho ao fogo vs. incremento de custo desejada, foi necessário abordar este problema por outra perspetiva.

Dada a disponibilidade de PVC em suspensão e tendo em conta as suas características ignífugas, começou-se pela substituição da resina de poliuretano por PVC em suspensão (amostra PVC S-8 e PVC S-9 - Tabela 11). Devido à granulometria do PVC e da cortiça utilizadas, o processo de aglomeração revelou alguns problemas de homogeneidade. Por este motivo, trocou-se o PVC em suspensão por PVC em emulsão, que em conjunto com os aditivos utilizados tem tendência a formar uma “pasta”. Em ambos os casos, a sua exposição à chama revela um atraso na ignição da amostra e uma chama de pouca intensidade, mas em contrapartida, o tempo até o provete se auto extinguir é elevado. A utilização destes polímeros ainda acarreta outro problema: a libertação de compostos halogenados que são simultaneamente prejudiciais para a saúde humana e para o meio ambiente.

A mistura de cortiça com café surgiu da existência deste subproduto, em pequenas quantidades, nas instalações da empresa. A adição extra de café (amostra C1) e a substituição de uma pequena percentagem de cortiça por café juntamente com algum retardante adicionado (amostra C2) apresentaram melhores resultados que alguns retardantes comerciais, como por exemplo, os minerais (Al e Mg). Este comportamento pode ser explicado pela humidade que o café continha aquando da sua utilização.

É conhecido que o aglomerado de cortiça expandido, também denominado de aglomerado negro, apresenta uma baixa condutividade térmica e por este motivo uma boa resistência ao fogo. Estudos previamente realizados mostram a aplicação de uma fonte de ignição a este material durante vários minutos sem que este ceda ou se deixe atravessar pela mesma. O mesmo não se verifica quando se incorpora este material em materiais de cortiça. Para além de a amostra não parecer retardar o fogo, goteja rapidamente o que faz com que a sua classificação ao fogo seja negativa. A explicação para este motivo baseia-se na baixa granulometria de aglomerado de cortiça expandido utilizado na formulação, bem como na utilização da cola de poliuretano. Outro ponto que é preciso ter em consideração é a espessura do provete utilizado: o ensaio teórico referido utiliza uma amostra com

Tabela 11- Novas formulações realizadas

amostra	Formulação padrão utilizada	Modo de aplicação	Comportamento ao fogo	observações
PVC S-8		Substituição da cola	-	
PVC S-9		Substituição da cola	-	Condições de operação diferentes
PVC E-10		Substituição da cola	-	Bloco pequeno
PVC E-10		Substituição da cola	-	Bloco grande
C1	P1	< 25% extra de café	+	
C2	P1	% de cortiça substituída por café	-	
C3	P1	% de cortiça substituída por café + < 15% P (liq.)	+	
Algodão		% de cortiça substituída por cortiça	-	
Aglomerado expandido	P2	Substituição EP	---	
T1	P2	Substituição EP	+++	
F2	P2	Substituição EP	---	
F6	P2	Subst. EP+ <10% P(liq.)+ <25% P(aq.)	--	
MUF1	P1	Substituição da cola por MUF	-	
S1	P1	Subst. da cola por silicato de sódio	+	Silicato misturado com ácido

aproximadamente 20 – 30 mm de espessura; a amostra formulada e testada laboratorialmente apresenta uma espessura de apenas 2 mm de espessura.

Por fim, procedeu-se à aglomeração de cortiça com espumas de poliuretano. A sua origem também se regue por normas apertadas de reação ao fogo, mas diferentes das aplicadas à construção.

Os materiais provenientes destas entidades não podem arder mais de 100 mm/min quando expostos horizontalmente a uma chama. Os dois tipos de espumas fornecidas apresentam comportamentos distintos. A utilização da espuma denominada por F2 (amostra F2 - Tabela 11) não apresenta nenhuma mais-valia mesmo com a adição de retardantes (amostra F6 - Tabela 11), goteja logo quando exposto a temperaturas elevadas e demora alguns segundos a auto extinguir-se. Por seu lado, a amostra T1 (realizada na mesmas condições que a amostra F2) exhibe um bom desempenho, sendo capaz de retardar a chama e auto extinguir-se logo após a sua remoção da fonte de ignição.

A MUF é uma resina constituída por melamina, ureia e formaldeído utilizada em alguns processos na ACC. A presença de melamina na sua constituição foi o fator que levou à realização desta amostra. Quando exposta à chama este composto é capaz de retardar a propagação da chama, mas não evita a desagregação do material. Outro ligante utilizado baseou-se numa solução de silicato de sódio, que por apresentar um elevado pH necessitou de ser misturado com um ácido. A utilização desta solução acarreta dois problemas: se a solução realizada apresentar um pH demasiado básico vai fazer com que a cortiça se comesse a deformar, por outro lado, a adição de ácido ao silicato de sódio resulta numa solução tipo gel que, por sua vez, dificulta a dispersão homogénea desta na mistura a preparar. A formulação realizada com este ligante inorgânico apresentou melhor comportamento ao fogo do que a utilização de MUF ou da resina de PU.

3.2. Ensaio propriedades mecânicas

Nesta secção apenas serão apresentados e analisados os resultados referentes aos testes de tensão de rutura, compressão e recuperação. No teste da água a ferver, todos os materiais apresentaram uma boa resistência, não se tendo desagregado nem deformado.

Em cada gráfico encontra-se uma linha preta tracejada que representa o valor, ou intervalo, de especificação presentes nas fichas técnicas fornecidas de cada uma das formulações padrão utilizadas. Por questões de confidencialidade a escala presente nos gráficos é unitária e arbitrária.

3.2.1. Influência de retardantes

Com o objetivo de se verificar se o método de adição bem como o estado físico do retardante utilizado influenciariam as propriedades mecânicas apresentadas pelo produto final, procedeu-se à

realização de alguns ensaios. As amostras testadas são comparadas com a especificação fornecida, bem como com as formulações padrão realizadas tanto em laboratório como em produção, isto é, industrialmente.

Pelos gráficos obtidos, verifica-se que todas as amostras apresentam tensões de rutura (Figura 28) e valores de recuperação (Figura 30) dentro dos requisitos solicitados. Os valores de compressão (Figura 29) encontram-se na sua maioria dentro de especificação.

Começando pela tensão de rutura, é de notar que a formulação P1 (bloco pequeno) apesar de se encontrar ligeiramente acima do limite estipulado é o que apresenta menor valor. Este resultado é explicado pela elevada porosidade observada em certas zonas das amostras que fazem com que o material se torne mais frágil e, por consequência, com maior facilidade para se quebrar. Esta mesma justificação também é válida para as amostras 34, 36 e 39. Ao se adicionar os retardantes na cola ou a seguir a esta, para além de se notar uma melhor homogeneidade no laminado final, os produtos apresentam uma melhor aglomeração e, por sua vez, não apresentam tanta porosidade como no caso em que são adicionados antes da cola. A adição dos retardantes antes da cola favorece a agregação destes aos grânulos de cortiça formando assim uma camada protetora que dificulta o processo de adesão entre estes dois compostos. A aglomeração dos compostos é o parâmetro mais importante e avaliado neste tipo de teste.

A utilização de retardantes sólidos ou líquidos resulta em aglomerados que apresentam resultados de tensão de rutura acima do limite mínimo especificado.

Por fim é de referir que se deveria ter realizado uma nova aglomeração da amostra denominada por P1 (bloco pequeno) e realizados novos ensaios mecânicos, por forma a averiguar se a primeira aglomeração se encontrava correta (observação da existência de porosidade e da fragilidade das novas amostras realizadas) e desta forma tornar os resultados finais desta amostra mais coerentes.

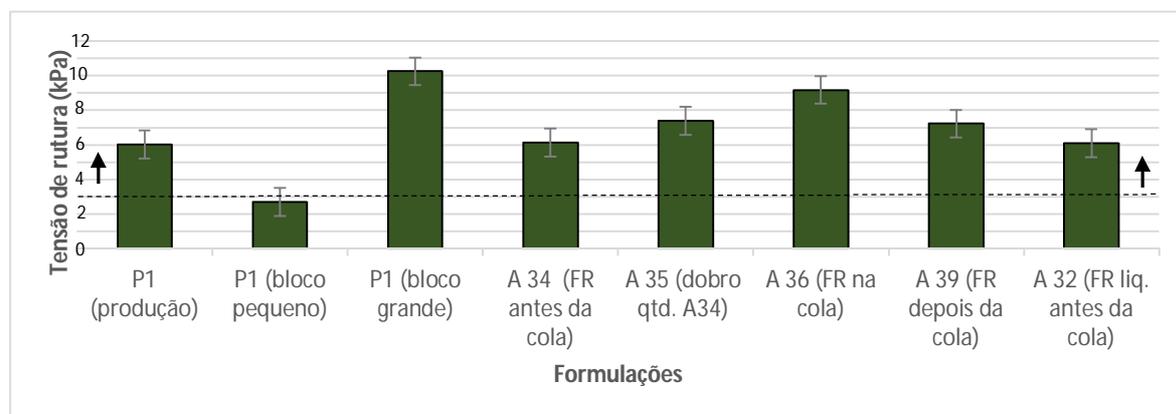


Figura 28- Comparação da tensão de rutura dos materiais analisados

Capítulo III – Resultados e Discussão

Em relação à compressão, as amostras P1 (produção) e 32 apresentam os valores mais elevados de compressão e acima das especificações, o que significa que são produtos mais rígidos do que o pretendido. Por sua vez, as restantes amostras ao apresentarem valores de compressão baixos, são considerados materiais mais compressíveis.

Comparando agora as amostras às quais foram adicionados retardantes sólidos, estas apresentam valores semelhantes. Deste modo pode-se afirmar que o método de adição do retardante não afeta significativamente a capacidade de compressão do produto final.

O retardante líquido apesar de apresentar um valor acima do intervalo solicitado, a sua barra de erro faz com que o seu valor de compressão seja aceitável e se encontre dentro de especificação.

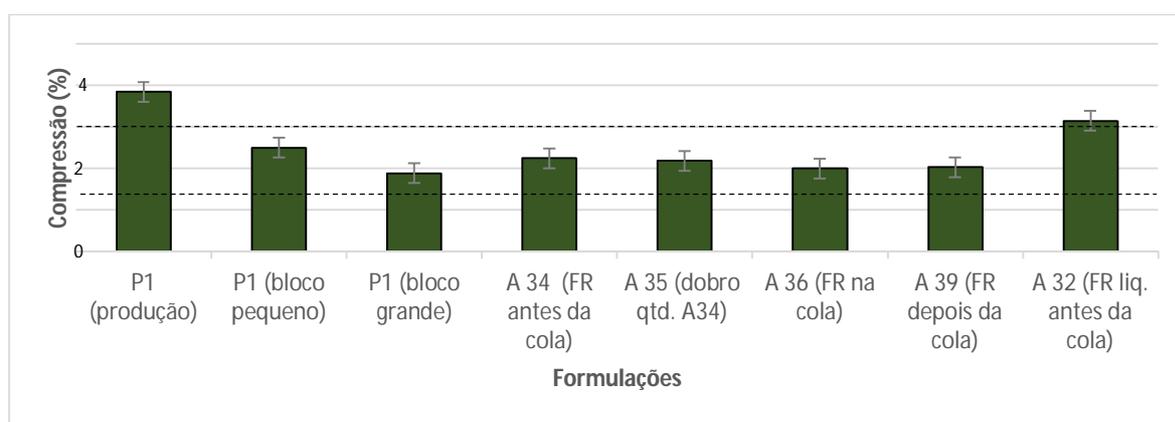


Figura 29- Compressão das diferentes amostras analisadas

Após sofrer uma pressão, o material tem tendência a recuperar a sua forma inicial. Por este motivo e, em regra geral, quanto maior este valor melhor é a capacidade que este apresenta de voltar ao seu estado inicial. Com base nesta afirmação e analisando o respetivo gráfico, Figura 30, as amostras recuperam praticamente do mesmo modo e encontram-se todas acima do limite mínimo de especificação.

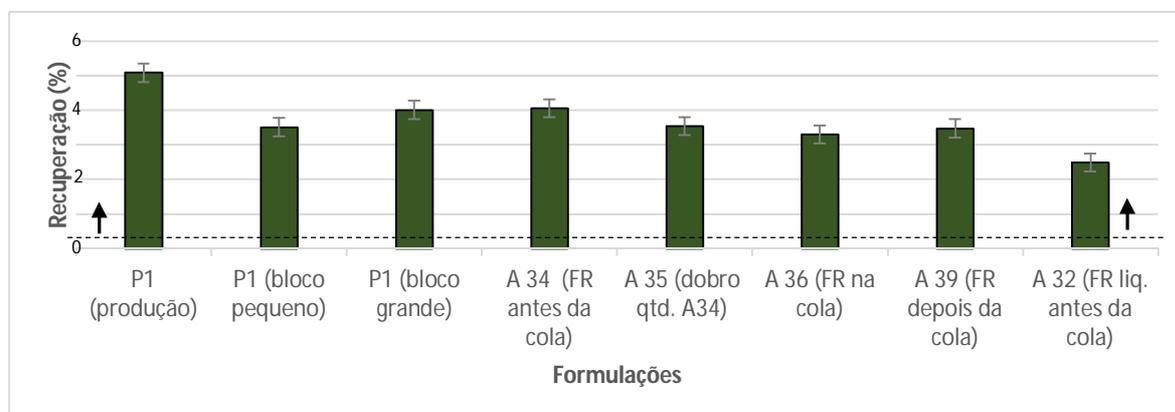


Figura 30- Recuperação das diferentes amostras analisadas

3.2.2. Experiências mudança de ligante

A substituição do aglutinante habitualmente utilizado por PVC deu origem a dois produtos que se encontram dentro das especificações desejadas, amostra PVC S-8 e PVC E-10. Estas duas amostras foram realizadas nas mesmas condições de operação (tempo e temperatura da estufa) diferenciando-se entre si apenas no tipo de PVC utilizado. Como referido anteriormente, a troca de PVC de suspensão por PVC em emulsão proveio da necessidade de evitar a migração observada no primeiro caso. Em termos de homogeneidade da mistura esta troca revelou melhorias mas, quando se analisa a sua tensão de rutura, as diferenças entre elas não são notórias (Figura 31).

Quando se utiliza PVC como agente ligante, a temperatura de operação é um parâmetro importante a ter em consideração. Se esta for demasiado elevada pode provocar a degradação tanto da cortiça como do próprio PVC, mas se esta também for reduzida pode não ocorrer o amolecimento do PVC. Por consequência não ocorre a adesão deste, juntamente com plastificantes, à cortiça o que torna o produto final bastante frágil e quebradiço, como demonstrado na Figura 31, pela amostra PVC S-9, que é exemplo disso.

A MUF é o ligante que apresenta melhores resultados nos ensaios mecânicos realizados. Esta amostra apesar de apresentar os valores pretendidos nos três ensaios, quando analisado sensorialmente, rapidamente se observa que é pouco elástico, flexível e bastante quebradiço. Isto não se reflete na tensão de rutura pois esta mede a rutura do material longitudinalmente a um ângulo de 180° e não num angulo superior a este.

O valor de tensão de rutura apresentado pela amostra S1, silicato de sódio, pode ter sido influenciado pelo pH apresentado pela solução utilizada. Uma vez que esta ainda apresentava um valor de pH alcalino, provocou a degradação da cortiça, tornando-a mais frágil e afetando as suas propriedades.

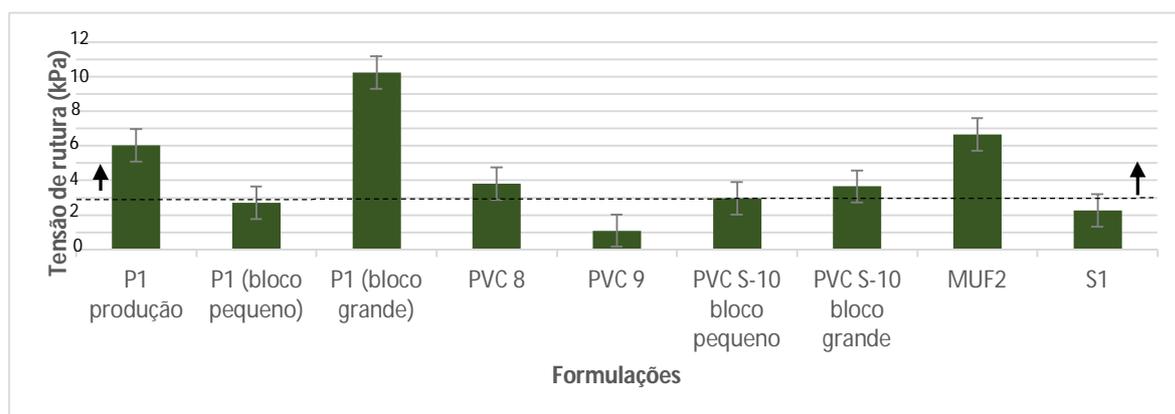


Figura 31- Tensão de rutura das amostras com mudança de ligante

Em termos de compressão e recuperação, Figura 32 e Figura 33 respectivamente, todas as amostras preparadas com PVC encontram-se dentro de especificação, bem como as amostras aglutinadas com MUF e silicato de sódio.

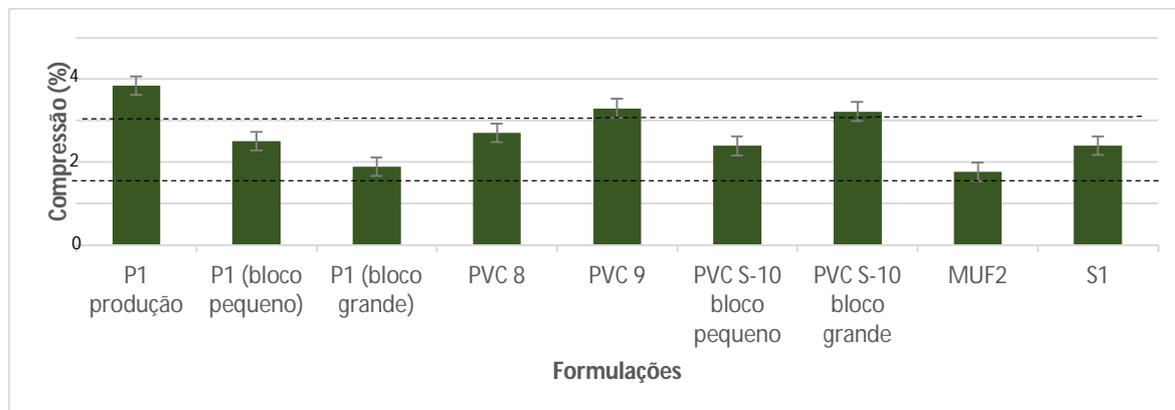


Figura 32- Compressão das amostras com mudança de ligante

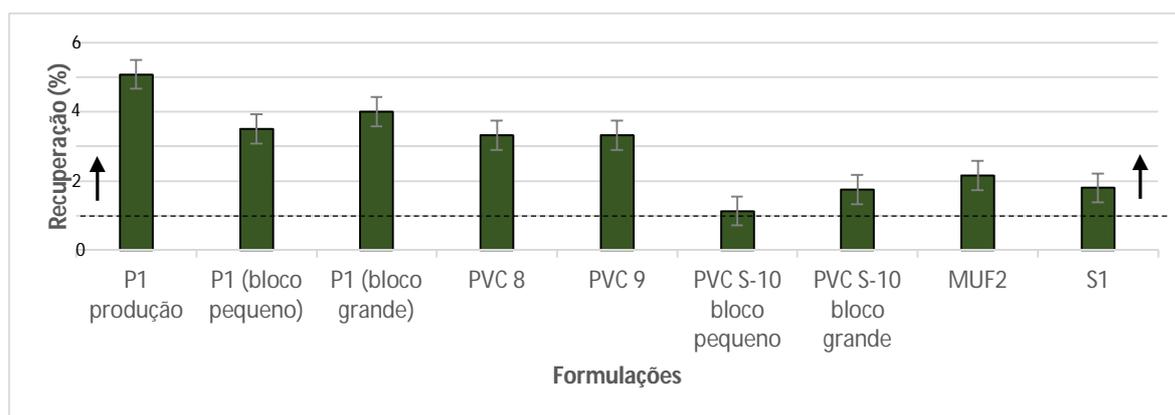


Figura 33- Recuperação das amostras com mudança de ligante

3.2.3. Novas formulações

A realização de ensaios mecânicos às novas formulação constitui uma boa técnica de análise e um bom ponto de partida para as propriedades apresentadas pelas mesmas. Uma vez que estas foram realizadas com base na formulação P2, substituição do EP pelo novo material, serão comparadas com as especificações fornecidas para este mesmo produto.

A amostra de algodão e a amostra T1, constituída por uma espuma de poliuretano, são as que apresentam melhor resistência e um elevado valor de tensão de ruptura em comparação com as restantes amostras e com o limite mínimo estipulado, Figura 34. A amostra F2, também constituída por uma espuma de PU mas proveniente de outro fornecedor, apresenta-se como um material menos resistente que a amostra T1, mas mesmo assim ainda se encontra dentro de especificação.

Por fim, quando analisada sensorialmente a amostra EPS 3, observa-se que esta é bastante frágil. Contudo, ao analisar-se os resultados dos ensaios mecânicos, os seus valores encontram-se dentro das especificações definidas.

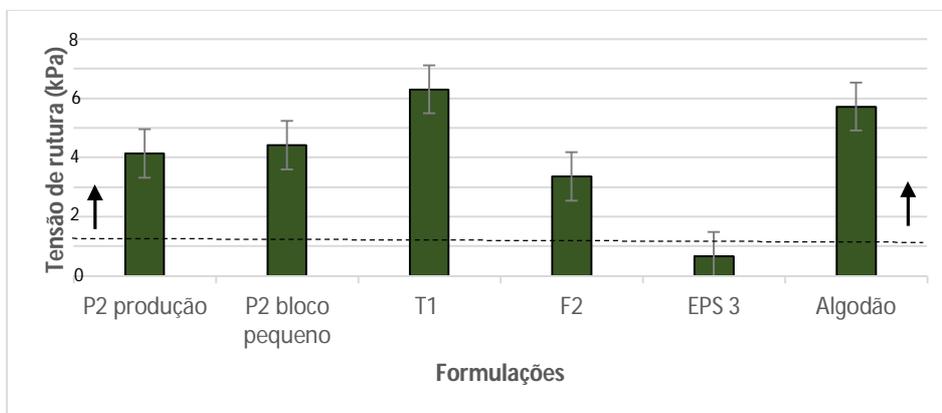


Figura 34- Comparação da tensão de rutura dos novos materiais utilizados

Quando expostas a uma pressão, as amostras T1 e algodão não se comportam como o desejado apresentando um valor abaixo do especificado. Na recuperação à sua forma original o valor obtido é satisfatório.

Em relação às outras duas amostras (F2 e EPS3) mesmo apresentando valores muito próximos do limite de especificação, cumprem os requisitos necessários.

A discrepância observada, nomeadamente na compressão e recuperação, entre a formulação realizada industrialmente (produção) e as formulações realizadas em laboratório (bloco pequeno), pode ser explicada pelo método de produção. Industrialmente, a formulação P2 é realizada em cilindros e a sua colocação no molde é efetuada por etapas com prensagens intermédias. A nível laboratorial, esta formulação foi realizada em bloco e aplicada uma única prensagem.

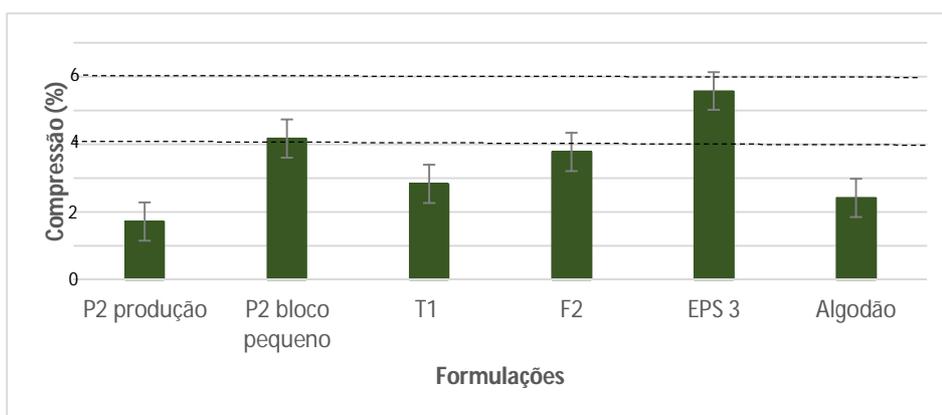


Figura 35- Dados de compressão obtidos para as novas formulações

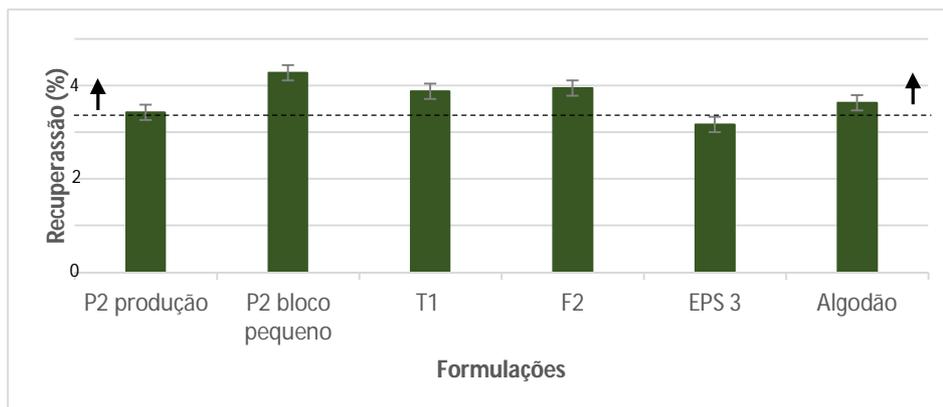


Figura 36- Dados de recuperação obtidos para as novas formulações

3.3. Possíveis problemas a nível de scale-up

A principal finalidade dos trabalhos desenvolvidos no âmbito de investigação e desenvolvimento é a transposição dos resultados obtidos no laboratório para a produção industrial. No geral, o comportamento observado no laboratório dificilmente é reproduzido na íntegra após o aumento de escala devido às várias perturbações associadas aos processos de produção existentes (tais como condições hidrodinâmicas variáveis, como por exemplo zonas mortas nos misturadores, entre outros).

Deste modo, é imperativo ter em consideração os diversos problemas que o processo de scale-up acarreta, podendo ir desde um incremento de custo provocado pela necessidade de contratação de mais mão-de-obra, até à modificação de equipamento já existente ou do processo de fabrico utilizado. Relativamente ao primeiro caso, a possível contratação de mão-de-obra seria indispensável caso a matéria-prima fosse adicionada manualmente. No que toca aos equipamentos existentes, uma vez que as quantidades de matérias-primas utilizadas diferem significativamente dos ensaios laboratoriais, certos ajustes deverão ser sempre considerados de modo a garantir uma minimização da ocorrência de problemas típicos associados ao aumento de escala.

Depois de obtidos resultados laboratoriais satisfatórios, as diversas dificuldades associadas à extrapolação deste tipo de processos poderiam ter sido investigadas, inicialmente com ensaios à escala piloto (se possível) e posteriormente à escala de produção. Sendo assim, e utilizando exclusivamente as observações efetuadas a nível laboratorial, apenas se pode concluir que das três formas diferentes de adição de retardantes, a introdução destes posteriormente à adição da cola seria a primeira via a abordar devido às vantagens que apresenta: para além de evitar desperdícios de retardantes, este método de adição favorece a aglutinação dos mesmos à cortiça, uma vez que esta já se encontra molhada pelo aglutinante.

A adição dos retardantes na cola obrigaria ao acréscimo de mais uma unidade de mistura e, conseqüentemente, um custo adicional. Outro problema ligado a este método de adição encontra-se na elevada viscosidade da resina de poliuretano, provocando uma rápida agregação às paredes do misturador. Por outro lado, e como observado em laboratório, a adição direta de retardantes na cola torna esta resina ainda mais viscosa podendo até mesmo precipitar, traduzindo-se numa deposição desta mistura no misturador e conseqüentemente numa perda de matéria-prima, dificultando assim o processo de descarga.

Devido à baixa granulometria, a adição de retardante aquando da adição da cortiça é propícia a elevadas perdas de substância devido às elevadas quantidades de poeiras libertadas, podendo até mesmo dificultar a visibilidade dos operadores e causar problemas graves de saúde, a curto e longo prazo, quando inalados em grandes quantidades.

De forma geral, a perda de matéria-prima ao longo do processo faz com que a formulação não seja realizada com as proporções necessárias, o que leva à produção de um produto final que não apresenta nem as características especificadas, nem desempenha corretamente a sua função. Este fato é portanto acompanhado por um incremento do custo oriundo da necessidade de adicionar mais quantidades de matéria-prima de modo a repor a fração de material perdido.

Por todos os motivos apresentados anteriormente, concluiu-se que a adição do retardante depois da cola seria o melhor ponto de partida. Outro fator que é necessário ter em consideração é a cura da resina. Uma vez que os retardantes líquidos podem conter água na sua formulação, a utilização desta via evitaria o processo antecipado de cura do poliuretano.

Em relação às formulações de novos materiais, como a maioria dos materiais utilizados são esponjosos (contêm ar na sua constituição) e apresentam uma baixa densidade, a principal dificuldade encontrada situa-se na trituração destas matérias-primas em granulados com a dimensão pretendida e na elevada quantidade necessária utilizar para produzir o produto final com a densidade adequada. Para tal, poderá recorrer-se à utilização de moldes com maiores capacidades por forma a garantir que todo o material necessário seja processado.

É de salientar que em qualquer processo de produção utilizado, é preciso ter em consideração os períodos de manutenção e limpeza dos equipamentos. Uma vez que estes garantem o bom funcionamento do equipamento e a ausência de contaminantes no produto final, a sua consideração é imprescindível na planificação dos ciclos de operação deste equipamento. Tomando como exemplo um misturador, caso estes períodos não sejam realizados com frequência e eficácia, pode ocorrer a acumulação da cola nas suas pás. Com o passar do tempo, a cola tende a curar e a solidificar e o atrito provocado entre esta e a mistura seguinte para o fabrico do novo bloco/cilindro faz com que a cola sólida acabe por partir e se desagregar das hélices do misturador. Por sua vez, estes pedaços

Capítulo III – Resultados e Discussão

misturam-se com a formulação presente naquele momento, contaminando a mesma dando origem a um produto final sem as especificações pretendidas.

Por fim, a aplicação de um possível revestimento retardante leva à necessidade de implementação de um equipamento adicional. Após o processo de laminagem, o aglomerado de cortiça (já com a espessura desejada) é então encaminhado para o processo de revestimento. Como possibilidade de funcionamento, poder-se-ia aplicar a solução retardante através de rolos de modo a garantir assim uma adição uniforme no produto final.

Capítulo IV – Conclusão e trabalho futuro

Conclusões

Com o intuito de promover a segurança e a capacidade de resistência ao fogo de materiais à base de cortiça, as capacidades retardantes destes compostos foram estudadas ao longo desta dissertação.

A principal abordagem para atingir o objetivo proposto, passou pela adição de retardante de chama. Em contrapartida, o elevado custo comercial apresentado por estes retardantes e a elevada quantidade que é necessária aplicar para se obter os resultados desejados, faz com que os custos finais de formulação tornem o produto final num produto demasiado caro e inviável para ser lançado no mercado quando comparado com o desempenho ao fogo de materiais concorrentes.

Da análise dos resultados ignífugos obtidos através da exposição das amostras a um bico de bunsen, verifica-se que para a formulação composta unicamente por cortiça os retardantes minerais apenas apresentam bons resultados quando adicionados em quantidades elevadas. Os retardantes de fósforo, nomeadamente fósforo em base solvente (retardante P (liq.)), são os que apresentam melhores resultados, uma vez que são capazes de aumentar o tempo de ignição dos materiais onde são aplicados, bem como reduzir a propagação da chama e a destruição do material (nomeadamente a queda de partículas). Relativamente à adição de retardantes sólidos, a ordem de adição destes, aquando da preparação dos blocos, afeta as propriedades finais apresentadas pelo produto. A adição destes retardantes à cola, bem como a adição destes depois do agente ligante, são os que apresentam melhores resultados. Deste modo, consegue-se minimizar as perdas de retardante sólido aquando da mistura das diversas matérias-primas e ao mesmo tempo criar um produto final com menor porosidade do que quando se adicionam os retardantes sólidos antes do aglutinante.

Da combinação de retardantes e tendo por base os resultados de calor libertado e fumo produzido obtidos no teste de calorimetria de cone realizado, conclui-se que a mistura dos retardantes de fósforo (em base aquosa e solvente) é a solução mais vantajosa, seguida da mistura composta por fosforo (P(liq.)), melamina (N) e polióis sólidos (Poli).

Os sistemas de retardância referidos anteriormente demonstram-se ineficientes quando aplicados à formulação de cortiça/ EP. A explicação deste comportamento encontra-se na própria composição da espuma, que sendo uma espuma facilmente inflamável, torna o processo de retardância muito mais complexo. Para este aglomerado a melhor opção baseia-se na aplicação de um *coating* (revestimento) que protege o material aquando da sua exposição a uma fonte de ignição. É ainda de referir que esta solução não apresenta benefícios se o produto for aplicado em *sandwiches*, isto é entre dois materiais.

Capítulo IV – Conclusão e trabalho futuro

Em termos de propriedades mecânicas, os resultados obtidos apesar de apresentarem algumas variações em relação ao padrão, são na sua maioria satisfatórios uma vez que continuam dentro dos valores limites de especificação requeridos e fornecidos pela empresa.

Alternativamente às soluções propostas, foram efetuadas novas formulações onde se trocou o agente ligante ou se formularam aglomerados com novos materiais. No geral, e no caso da troca de ligante, o silicato de sódio foi o que apresentou melhores resultados ignífugos. No caso das formulações com novos materiais, apesar das diversas formulações realizadas, apenas uma das formulações (amostra T1) apresentou os resultados mais próximos dos desejados. Para além das boas propriedades ignífugas, o material aplicado é um subproduto proveniente de uma outra indústria, o que a torna numa matéria-prima de custo reduzido. Em contrapartida, não é um produto abundante o que limita e inviabiliza a sua utilização a nível industrial. Em termos mecânicos, apesar de se encontrar abaixo do limite de especificação a nível de compressão, a amostra T1 apresenta uma boa resistência, tensão de rutura e recuperação.

Propostas de trabalho futuro

Como trabalho futuro, propõe-se a monitorização da tendência de obrigatoriedade deste requisito, nomeadamente em países em que a reação ao fogo ainda não se apresenta como uma obrigatoriedade. Posteriormente sugere-se uma continuidade do estudo com novos materiais com características ignífugas incorporadas, proveniente de outras indústrias que também se regem por normas de retardância ao fogo. Desta forma poderá ser possível obter um produto final com propriedades ignífugas a um custo competitivo em qualquer mercado que seja inserido. Também se propõe uma pesquisa mais detalhada de materiais inorgânicos, que poderão ser incorporados nas formulações como ligante, matéria-prima ou aditivo.

Devido às propriedades do silicato de sódio, dever-se-ia continuar a investigação de uma solução de modo a evitar a degradação da cortiça provocada pela alcalinidade deste composto e, simultaneamente, que anulasse a formação de gel aquando da adição de ácido.

Por fim, quando os resultados encontrados fossem os pretendidos, proceder-se-ia a um *scale-up* do processo de modo a reproduzir industrialmente a solução encontrada e possibilitando assim o fabrico do referido produto em maior escala para posterior comercialização.

Referências

- [1] “Apresentação, Grupo Amorim, Corticeira Amorim - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/>.
- [2] “AMORIM CORK COMPOSITES.” [Online]. Available: <http://www.amorimcorkcomposites.com/index.php>.
- [3] “APCOR - Associação Portuguesa de Cortiça.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/>.
- [4] M. A. Fortes, M. E. Rosa, and H. Pereira, *A cortiça*, 2^a ed. Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2006.
- [5] A. Şen, J. Van den Bulcke, N. Defoirdt, J. Van Acker, and H. Pereira, “Thermal behaviour of cork and cork components,” *Thermochim. Acta*, vol. 582, pp. 94–100, Apr. 2014.
- [6] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*, First. Amsterdam: Elsevier Publications, 2007.
- [7] “APCOR - O que é a cortiça?” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/artigo/o-que-e-cortica.htm>.
- [8] M. Alves de Oliveira and L. Oliveira, *A cortiça*. Corticeira Amorim S.G.P.S., Printer Portuguesa, Lda., 2000.
- [9] L. Gil, *Cortiça- Produção, Tecnologia e Aplicações*. Ed INETI, Lisboa, 1998.
- [10] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, and R. L. Reis, “Cork: properties, capabilities and applications,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, no. 6, pp. 345–365, Dec. 2005.
- [11] J. Vieira Natividade, *Subericultura*, 2^a Edição. Ministério da Agricultura, Pesca e Alimentação; Direcção-Geral das Florestas, Imprensa Nacional-Casa da Moeda, Lisboa.
- [12] “APCOR - Novas Aplicações.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/artigo/novas-aplicacoes-cortica.htm>.

Referências

- [13] N. Cordeiro, M. N. Belgacem, A. J. D. Silvestre, C. Pascoal Neto, and A. Gandini, “Cork suberin as a new source of chemicals.,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 22, no. 2, pp. 71–80, Apr. 1998.
- [14] H. Pereira, “Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L.,” *Chem. Compos. Var. cork from Quercus Sube. L.*, vol. 22, no. 3, pp. 211–218.
- [15] H. Pereira and L. Codex, “Suberina: o polímero responsável pelas propriedades da cortiça,” pp. 225–228.
- [16] M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1*, vol. 1. Walter de Gruyter GmbH&Co., 2009.
- [17] M. E. Calvão Moreira da Silva, *Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais* -. UTAD, 2010.
- [18] S. Lin and C. W. Dence, *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [19] C. O. Santos, *O Livro da Cortiça*, 4ª edição. Fábrica do Inglês, 2002.
- [20] M. E. Rosa and M. A. Fortes, “Temperature induced alterations of the structure and mechanical properties of cork,” *Mater. Sci. Eng. A 111*, pp. 217–225, 1988.
- [21] D. Ratna, *Handbook of Thermoset Resins*, First. Smithers, 2009.
- [22] T. European Flame Retardants Association, *Flame Retardants-Frequently Asked Questions*. EFRA.
- [23] I. van der Veen and J. de Boer, “Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis.,” *Chemosphere*, vol. 88, no. 10, pp. 1119–53, Aug. 2012.
- [24] “UL | New Science | Fire Behavior.” [Online]. Available: <http://newscience.ul.com/firesafety/fire-behavior>.
- [25] B. Scharrel and T. R. Hull, “Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data,” *Fire Mater.*, vol. 31, no. 5, pp. 327–354, Aug. 2007.

- [26] P. R. Hull and A. Stec, *Fire Research Laboratories*, vol. 44, no. 0. UCLAN- University of Central Lancashire.
- [27] SpecialChem, “Why use Flame Retardants ? - SpecialChem.” [Online]. Available: <http://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/flame-retardants-center/why-use-flame-retardants#content>.
- [28] SpecialChem, “Chemical Effect Gas Phase - SpecialChem.” [Online]. Available: <http://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/flame-retardants-center/chemical-effect-gas-phase#content>.
- [29] SpecialChem, “Physical Effect - SpecialChem.” [Online]. Available: <http://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/flame-retardants-center/physical-effect#content>.
- [30] SpecialChem, “Brominated Flame Retardants - SpecialChem.” [Online]. Available: <http://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/flame-retardants-center/brominated-fr#content>.
- [31] S. Hörold, “Phosphorus flame retardants in thermoset resins,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 64, no. 3, pp. 427–431, Jun. 1999.
- [32] P. R. Hull, “Halogen-free Flame Retardants : Optimal Selection for better Performance Outline,” *SpecialChem*, no. March, 2013.
- [33] SpecialChem, “Organophosphorus Flame Retardants - SpecialChem.” [Online]. Available: <http://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/flame-retardants-center/organic-phosphorus-fr#content>.
- [34] B. Scharfel, “Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat,” pp. 4710–4745, 2010.
- [35] SpecialChem, “Melamine Flame Retardants - SpecialChem.” [Online]. Available: <http://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/flame-retardants-center/melamine-based-fr#content>.
- [36] SpecialChem, “Metal Hydroxide Flame Retardant - SpecialChem.” [Online]. Available: <http://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/flame-retardants-center/metal-hydroxides#content>.

Referências

- [37] SpecialChem, “Fire Dynamics - SpecialChem.” [Online]. Available: <http://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/flame-retardants-center/fire-dynamics#content>.
- [38] “EN 13501-1:2002-02: Fire classification of construction products and building elements- Part 1: Classification using test data from reaction to fire tests.”
- [39] Department for Communities and local Government, “The impact of European fire test and classification standards on wallpaper and similar decorative linings,” *Communities Local Gov*.
- [40] S. Lehner, “European fire classification of construction products, new test method ‘SBI’, and in- troduction of the European classification system into German building regulations,” *Otto-Graf-Journal*, vol. 16, pp. 151–166, 2005.
- [41] American Society for Testing and Materials, “1999 Annual Book of ASTM Standards,” in *Building Seals and Sealants; Fire Standards; Dimension Stone*, vol. 04.07, West Conshohocken, 1991.
- [42] ISO, “INTERNATIONAL STANDARD 11925-2,” vol. 2010, 2010.
- [43] Science Partner, “Information about EN ISO 11925-2.” [Online]. Available: http://www.sp.se/en/index/services/firetest_building/firetest_building/ENISO11925-2/Sidor/default.aspx.
- [44] ISO, “INTERNATIONAL STANDARD 5660-1,” vol. 2002, 2002.
- [45] Science Partner, “ISO 5660-1 & 2 Cone calorimeter.” [Online]. Available: http://www.sp.se/en/index/services/firetest_building/firetest_building/ISO_5660_konkalorimeter/Sidor/default.aspx.
- [46] Fire Science and Technology, “Ten Years of Heat Release Research with the Cone Calorimeter.” [Online]. Available: <http://www.doctorfire.com/cone>.
- [47] ISO, “INTERNATIONAL STANDARD 13823:2002-02,” vol. 2002, 2002.
- [48] Science Partner, “Information about EN 13823 - SBI.” [Online]. Available: http://www.sp.se/en/index/services/firetest_building/firetest_building/EN_13823_SBI/Sidor/default.aspx.