



**ANDRÉ  
COSTA LEITE**

**ADITIVO RETARDADOR DE CHAMA À BASE DE  
FÓSFORO PARA CABLAGEM DE PP**



**ANDRÉ  
COSTA LEITE**

**ADITIVO RETARDADOR DE CHAMA À BASE DE  
FÓSFORO PARA CABLAGEM DE PP**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Elizabete Costa, Professora do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, coorientação científica do Doutor Jorge Filipe Ascensão da empresa COFICAB.



*aos meus pais  
e à minha irmã...*



## **o júri**

presidente

Prof. Doutor João André da Costa Tedim  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof<sup>a</sup> Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons  
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof<sup>a</sup>. Doutora Maria Elizabete Jorge Vieira da Costa  
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

À minha família em especial aos meus pais e à minha irmã pelo imenso apoio, sua presença e preocupação constantes e sempre me propiciarem um intocável sorriso.

À professora doutora Elisabete Costa, a quem devo a orientação deste estudo, pela sua dedicação, seus valiosos ensinamentos e seu enorme acompanhamento.

Ao orientador Jorge Ascensão, pela hábil demonstração do seu ofício, pela partilha do seu vasto conhecimento e a sua consideração.

A toda a equipa do departamento de investigação, inovação e desenvolvimento da Coficab Portugal, pela oportunidade da concretização deste estudo e disponibilização dos seus equipamentos e materiais para a sua realização, pela sua calorosa receção e oportunidade para a aprendizagem da sua arte.

Aos meus amigos que diretamente e indiretamente simplificaram esta caminhada. Com um apreço ao Rodrigo pela disponibilidade e, obviamente, à grande amizade! E à Eliana, à Sofia e à Ana pelo companheirismo.





## palavras-chave

Aditivo retardador de chama, fósforo, sistema de intumescência, polipropileno, teste de chama vertical, LOI.

## Resumo

A empresa COFICAB manifestou interesse em desenvolver uma formulação de polipropileno, aditivada com um retardador de chama (RC) de base fosfórica, para fabrico de cablagens. No presente estudo abordam-se três aditivos RC: um sistema de intumescência formulado com base em informação recolhida da literatura, e que é constituído por uma mistura de polifosfato de amónio, melamina e pentaeritritol, na proporção mássica de 2:2:1, e dois aditivos RC comerciais, prontos a usar, comercialmente designados por *Budit*, e constituídos fundamentalmente por fosfato de amónio, com um pequeno teor de cianurato de melamina. Pretende-se que a adição do novo aditivo RC à matriz de polímero resulte numa matriz homogénea e com massa volúmica inferior ou igual a 1 g/cm<sup>3</sup>. As percentagens ponderais do aditivo RC usadas nas formulações estudadas foram de 15, 20 e 25 % no primeiro caso, e de 20% no caso dos aditivos comerciais. Os três aditivos foram avaliados não só do ponto de vista da sua eficácia enquanto RCs mas também quanto à uniformidade da sua distribuição na matriz polimérica, quanto ao seu impacto na densidade e no comportamento térmico e mecânico do material final. Para este efeito foram conduzidos ensaios de caracterização nos laboratórios da COFICAB, incluindo SEM/EDS, FTIR, DSC, resistência à tração e testes específicos de avaliação da capacidade RC, designadamente o teste de chama vertical e LOI.

Os resultados obtidos revelaram que o sistema de intumescência estudado obteve as classificações V-1 e 23% nos ensaios de chama vertical e LOI, respetivamente, sem afectar negativamente as propriedades mecânicas da matriz polimérica e conferindo ao material final uma massa volúmica de 1 g/cm<sup>3</sup>. No que se refere aos aditivos comerciais, as suas classificações foram de V-0 e 28% no teste de chama vertical e LOI, respetivamente, e massa volúmica final de 1 g/cm<sup>3</sup>. Porém, no caso destes aditivos, as propriedades mecânicas revelaram-se inferiores às registadas com o sistema de intumescência. Globalmente estes resultados sugerem que a escolha do melhor aditivo deverá refletir um compromisso entre comportamento antichama (no qual o aditivo comercial apresenta melhor desempenho, na concentração de 20%) e o alongamento à tração (no qual o melhor desempenho pertence ao aditivo PPB, na concentração de 25%).



**keywords**

Flame retardant additive, intumescent system, phosphorus, polypropylene, Vertical flame test, LOI.

**Abstract**

The company COFICAB expressed the interest of developing a polypropylene formulation, added with a phosphorous-based flame retardant (FR), for the manufacture of wiring. In the present study, three FR additives are discussed: an intumescence system which formulation was based on information collected from literature, consisting of a mixture of ammonium polyphosphate, melamine and pentaerythritol, in a mass ratio of 2: 2: 1, and two ready-to-use commercial RC additives commercially known as Budit, consisting essentially of ammonium phosphate with a small melamine cyanurate content. It is intended that the addition of the new RC additives to the polymer matrix results in a homogeneous matrix having a density less than or equal to  $1 \text{ g / cm}^3$ . The weight percentages of the RC additive in the formulations studied were 15, 20 and 25% in the first case, and 20% in the case of commercial additives. The three additives were evaluated not only from the point of view of their efficacy as FRs but also as to the uniformity of their distribution in the polymer matrix, their impact on the density and on the thermal and mechanical behavior of the final material. For this purpose, characterization tests were carried out in COFICAB laboratories, including SEM / EDS, FITR, DSC, tensile strength and specific FR ability evaluation tests, namely the vertical flame test and LOI. The results showed that the studied intumescence system obtained the V-1 and 23% classifications in the vertical flame and LOI tests, respectively, without adversely affecting the mechanical properties of the polymer matrix and giving the final material a density of  $1 \text{ g / cm}^3$ . As regards commercial additives, their classifications were V-0 and 28% in the vertical flame test and LOI, respectively, and the final density was also  $1 \text{ g / cm}^3$ . However, in the case of these additives, the mechanical properties decreased. Overall, these results suggest that the choice of the best additive should reflect a compromise between flame retardant behavior (in which the commercial additive exhibits better performance at a concentration of 20%) and elongation (where the best performance belongs to the PPB additive in concentration of 25%).



# Índices

<b>ÍNDICES</b> .....	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>VII</b>
<b>1. ENQUADRAMENTO DO TEMA E OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE ASSUNTOS: POLÍMEROS, ADITIVOS E SEUS MECANISMOS DE ACTUAÇÃO</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1. POLÍMEROS</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2. EXTRUSÃO DE CABLAGENS</b> .....	<b>8</b>
<b>2.3. ADITIVOS, O SEU PAPEL</b> .....	<b>10</b>
<b>2.4. ADITIVOS RETARDADORES DE CHAMA</b> .....	<b>12</b>
2.4.1. COMPOSTOS HALOGENADOS.....	14
2.4.2. HIDRÓXIDOS METÁLICOS.....	16
2.4.3. ADITIVOS À BASE DE FÓSFORO.....	17
2.4.4. MECANISMOS DE ATUAÇÃO DOS ADITIVOS À BASE DE FÓSFORO.....	18
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1. MATERIAIS E REAGENTES</b> .....	<b>26</b>
<b>3.2. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS</b> .....	<b>28</b>
<b>3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	<b>29</b>
3.4.1. MEDIÇÃO DE DENSIDADE.....	29
3.4.2. AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E MAPEAMENTO QUÍMICO POR SEM/EDS.....	30
3.4.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	31
3.4.4. ANÁLISES TÉRMICAS: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO (DSC), ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	32
3.4.5. COMPORTAMENTO MECÂNICO – ENSAIO DE TENSÃO DEFORMAÇÃO.....	34
3.4.6. TESTES ANTICHAMA.....	36
3.4.6.a) <i>Ensaio UL 94</i> .....	36
3.4.6.b) <i>Ensaio de Índice de Oxigénio Limite (LOI)</i> .....	38
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>41</b>
<b>4.1. CARACTERÍSTICAS DO PP E DO PPA</b> .....	<b>42</b>
4.1.1. COR E DENSIDADE DO PPA.....	42
4.1.3. PP E PPA: ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	45
4.1.4. PP E PPA: COMPORTAMENTO TÉRMICO.....	47
4.1.5. PP E PPA: COMPORTAMENTO MECÂNICO.....	49
4.1.6. PP E PPA: RESISTÊNCIA ANTICHAMA.....	49
<b>4.2. PPB</b> .....	<b>51</b>
4.2.1. EFEITO DO ADITIVO RC-B NA COR E DENSIDADE DO PPB.....	51

4.2.2. PPB: MICROESTRUTURA E MAPEAMENTO QUÍMICO POR SEM/EDS .....	52
4.2.3. PPB: ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	56
4.2.4. PPB: COMPORTAMENTO TÉRMICO.....	58
4.2.5. PPB: RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	62
4.2.6. PPB: TESTES ANTICHAMA.....	63
<b>4.3. PPC.....</b>	<b>66</b>
4.3.1. EFEITO DO ADITIVO RC-C NA COR E DENSIDADE DO PPC.....	66
4.3.2. PPC: MICROESTRUTURA E MAPEAMENTO QUÍMICO POR SEM/EDS .....	67
4.3.3. PPC: ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	69
4.3.4. PPC: COMPORTAMENTO TÉRMICO.....	71
4.3.5. PPC: RESISTÊNCIA MECÂNICA .....	74
4.3.6. PPC: TESTES ANTICHAMA.....	75
<b>5. CONCLUSÃO E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS .....</b>	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>A</b>



## Índice de figuras

Figura 1 - Exemplos de estruturas poliméricas (a) com cadeia linear (PVC, termoplástico) e (b) com cadeias ligadas por ligações covalentes (resina epóxi, termoendurecível). .....	7
Figura 2 - Representação esquemática de uma extrusora. Imagem adaptada [6]. .....	9
Figura 3 - Representação esquemática do processo de extrusão de cablagens. Imagem adaptada [7]. .....	9
Figura 4- Estrutura do Dechlorane Plus®. .....	15
Figura 5 - Estrutura do grupo fosfato $[P(O)_4^{3-}]$ . .....	18
Figura 6 - Estrutura do polifosfato de amónio. .....	19
Figura 7 - Estrutura do pentaeritritol. ....	20
Figura 8 - Estrutura da melamina. ....	20
Figura 9 - Estrutura do polifosfato de melamina. ....	21
Figura 10 - Estrutura do fosfato de etanolamina. ....	22
Figura 11 - Estrutura do pirofosfato de piperazina. ....	22
Figura 12 - Estrutura do pirofosfato de melamina. ....	23
Figura 13 - Estrutura do cianurato de melamina. ....	23
Figura 14 - Gráfico DSC exemplificativo. Imagem adaptada [32]. ....	33
Figura 15 - Esquema de ensaio mecânico de tração. Imagem adaptada [33]. ....	34
Figura 16 - Curva nominal de deformação quando exercida uma força. Imagem adaptada [35]. ....	35
Figura 17 - Teste vertical de inflamabilidade UL-94 para as classificações [36]. ....	37
Figura 18 - A: Exemplos de amostras usadas no teste vertical de chama UL 94; B: Montagem do ensaio UL 94 chama vertical. ....	38
Figura 19 - Equipamento de testes LOI [40]. ....	39
Figura 20 - Fotografias das placas das formulações PPA (A) e PP (B). ....	42
Figura 21 - Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PP. ....	44

Figura 22 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPA. ....	45
Figura 23 – Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PP. ....	46
Figura 24 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPA. ....	46
Figura 25 – Análise DSC a uma amostra de PP. ....	48
Figura 26 - Análise DSC a uma amostra de PPA .....	48
Figura 27 - Fotografias de amostras (placas) das formulações PPB15 (C), PPB20 (D) e PPB25 (E). ....	51
Figura 28 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPB15. ....	53
Figura 29 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPB20. ....	54
Figura 30 –Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPB25. ....	55
Figura 31 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPB15. ....	56
Figura 32 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPB20. ....	57
Figura 33 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPB25. ....	58
Figura 34 Análise DSC a uma amostra de PPB15. ....	59
Figura 35 - Análise DSC a uma amostra de PPB20. ....	60
Figura 36 - Análise DSC a uma amostra de PPB25. ....	61
Figura 37 – Análises cominadas DTA/TGA a uma amostra de PPB25. ....	62
Figura 38 – Amostras da formulação PPB, fotografadas antes e após os ensaios de combustão UL94 chama vertical. ....	65
Figura 39 – Fotografias das placas das formulações PPC1 (A) e PPC2 (B). ....	66
Figura 40 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPC1. ....	68
Figura 41 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPC2. ....	69

Figura 42 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPC1.....	70
Figura 43 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPC2.....	71
Figura 44 Análise DSC a uma amostra de PPC1.....	72
Figura 45 - Análise DSC a uma amostra de PPC2.....	72
Figura 46 - Amostras antes e após ensaios de combustão UL94 chama vertical da formulação PPC1.....	77

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Aditivos usados em formulações poliméricas [8-12].	11
Tabela 2 - Aditivos RC e seus modos de atuação.	13
Tabela 3 – Identificação das formulações estudadas: suas composições e designações.	28
Tabela 4 – Valores de densidade de amostras de PP e PPA.	43
Tabela 5 – Comportamento mecânico de amostras de PP e de PPA em ensaios de tensão-deformação: valores da deformação (alongamento) na ruptura.	49
Tabela 6 - Resultados dos ensaios de Chama vertical e LOI efectuados com amostras de PP e PPA.	50
Tabela 7 – Valores de densidade de amostras da formulação PPB com diferentes teores de aditivo RC-B.	52
Tabela 8 - Comportamento mecânico de amostras de PPB com diferentes teores de aditivo em ensaios de tensão-deformação: valores da deformação (alongamento) na ruptura.	62
Tabela 9 - Resultados dos ensaios de Chama vertical e LOI efectuados com amostras de PPB com diferentes teores de aditivo.	64
Tabela 10 - Valores de densidade de amostras da formulação PPC com diferentes teores de aditivo RC-C.	67
Tabela 11 - Comportamento mecânico de amostras de PPC em ensaios de tensão-deformação: valores da deformação (alongamento) na ruptura.	74
Tabela 12 – Conjunto de resultados do comportamento mecânico em ensaios de tensão-deformação: valores da deformação (alongamento) na ruptura.	75
Tabela 13 - Resultados dos ensaios de Chama vertical e LOI efectuados com amostras de PPC.	76
Tabela 14 – Conjunto de resultados dos ensaios de Chama vertical e LOI efectuados.	77

## Lista de abreviaturas e símbolos

**A** – Área;

**ABS** – Acrilonitrilo-butadieno-estireno;

**ASA** – Acrilonitrilo-estireno-acrilato;

**Bud** – Budit;

**DECA** – Decabromodifenil;

**DEPAL** – Aluminodietilfosfinato;

**DSC** – calorimetria diferencial de varrimento;

**EDS** – Espetroscopia de difração de raios x;

**ETFE** – Etileno tetrafluoretileno;

**F** – força;

**FEP** – Etileno propileno fluorado;

**FTIR** – Espetroscopia de infravermelhos por transformadas de Fourier;

**HIPS** – Poliestireno de alto impacto;

**K** – constante;

**l** – comprimento;

**LOI** – Índice de oxigénio limite;

**m** – massa;

**PA** – Poliamida;

**PAPM** – Polifosfato de amónio, pentaeritritol e melamina;

**PC** – Policarbonato;

**PE** – Polietileno;

**PEEK** – Poli-éter-éter-cetona;

**PEI** – Poli-éter-imida;

**PEPA** – Polifosfato de pentaeritritol;

**PET** – politeraftalato de etileno;

**PP** – Polipropileno;

**PPS** – Poli(sulfeto de fenileno);

**PPZH** – Polipropileno formulado pela COFICAB;

**PS** – Poliestireno;

**PU** – Poliuretano;

**PVC** – Policloreto de vinilo;

**RC** – Retardador de chama;

**SEM** – Microscópio eletrónico de varrimento;

**TBBA** – Tetrabromobisfenol A;

**T<sub>c</sub>** – temperatura de cristalização;

$T_F$  – temperatura de fusão;  
 $T_g$  – temperatura de transição vítrea;  
**TPE** – Elastómero termoplástico;  
**V** – volume;  
**XLPE** – Polietileno reticulado;  
 $\epsilon$  – deformação;  
 $\sigma$  – tensão.



# **1. Enquadramento do tema e objetivos**



Membro do grupo tunisino Elloumi, a empresa COFICAB é líder mundial na produção de fios e cabos elétricos e eletrônicos para o ramo automóvel. Cumprindo todas as regras da certificação da gestão da qualidade, gestão ambiental e gestão laboratorial, a COFICAB está sediada na Guarda, empregando 600 trabalhadores. A empresa produz cabos elétricos simples ou primários, cabos de baterias, cabos *multicore*, cabos resistentes a altas temperaturas, cabos híbridos, cabos de multimídia, cabos de características específicas (sob encomendada) e cabos de transferência de dados de alta velocidade.

O sinal elétrico e informação eletrônica é transmitida através do núcleo dos seus cabos que são constituídos por um ou vários fios de cobre ou de alumínio revestidos por um material plástico protetor. O material plástico é tecnologicamente complexo devido à diversidade de componentes que o constituem e tem como base polimérica um ou mais polímeros entre os quais se destacam o policloreto de vinilo (PVC), o polipropileno (PP), o polietileno reticulado (XLPE), o etileno propileno fluorado (FEP), o etileno tetrafluoretileno (ETFE), um elastômero termoplástico (TPE), o silicone, a poliamida (PA) e o poliuretano (PU), aos quais são adicionados aditivos que conferem ao material propriedades que são exigidas no ramo automóvel. Estes aditivos têm funções diversas como por exemplo contribuir para o reforço mecânico, a prevenção da sua combustão, a proteção relativamente aos raios ultravioletas e ao antienvelhecimento, entre muitas outras [1].

As técnicas de produção utilizadas na COFICAB são técnicas clássicas: no caso do fio metálico, a sua espessura de origem é redimensionada nas feiras da trefilagem que em duas etapas: primeiramente o diâmetro do fio é reduzido de 8 a 1,76 mm e posteriormente ocorre a redução de 1,76 mm até ao diâmetro pretendido. Segue-se um processo de torção no qual são torcidos capilares de modo a obter um condutor multifilar que é posteriormente recoberto com polímero, sendo a extrusão a técnica de processamento usada, coadjuvada pela variante co-extrusão.

Uma das formulações atualmente em produção na empresa tem como base polimérica uma mistura de PP com um elastômero (para incrementar propriedades de alongamento no produto) aditivada de antioxidantes, coadjuvantes do processo, agentes de compatibilização (entre a matriz polimérica e aditivos inorgânicos) e um retardador de chama (RC). É do interesse da empresa estudar a substituição do aditivo RC atualmente em uso na referida formulação por um novo aditivo RC à base de fósforo. Pretende-se que a nova formulação (polímero, aditivos correntemente em uso na empresa e o novo aditivo RC) mantenha ou melhore as mesmas propriedades físicas e químicas que a formulação atual ostenta, designadamente que apresente uma resistência mais eficaz à chama e uma densidade controlada (inferior à atual). A densidade atual é superior a  $1 \text{ g/cm}^3$  e, com a

adição de aditivos ignifugantes à base de fósforo, de elevada densidade, tenderá a aumentar o que se pretende evitar.

A substituição do retardador de chama será o principal objetivo: pretende-se primeiramente entender os efeitos da substituição do retardador nas propriedades do plástico e, posteriormente, compensar eventuais alterações induzidas pelo novo retardador através de pequenos ajustes na formulação.

Este interesse pelo novo aditivo RC permitirá à empresa adquirir conhecimento sobre os efeitos desta tipologia de composto nas novas formulações, conhecimento este que se afigura fundamental no contexto das estratégias de desenvolvimento de novos produtos.

O objetivo do estudo a conduzir durante o estágio na empresa COFICAB foi identificar um sistema de intumescência à base de fósforo com capacidade de atuar como aditivo RC na formulação numa matriz de PP que é atualmente usada na fabricação de cablagens. Esse sistema de intumescência devia idealmente substituir eficazmente o aditivo RC atualmente em uso, exercendo um efeito de retardador à chama igual ou superior ao aditivo atual, sem no entanto penalizar outras propriedades entre as quais se destacam o comportamento mecânico da cablagem, designadamente a sua resistência mecânica, a resistência à abrasão e a resistência térmica, simultaneamente pretendia-se a redução da densidade do material para  $1 \text{ g/cm}^3$ .



## **2. Revisão de assuntos: Polímeros, aditivos e seus mecanismos de actuação**

## 2.1. Polímeros

Os polímeros estão presentes em diversas áreas, como por exemplo, na eletrônica, na indústria automóvel, nas máquinas e equipamentos, na construção civil, nas embalagens e utilidades domésticas, entre outras.

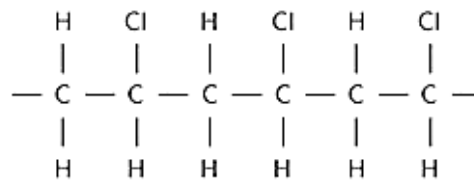
A tecnologia dos polímeros, nos dias de hoje, está a desenvolver-se a uma velocidade gigantesca forçando os mercados associados a uma evolução contínua. São cada vez em maior número as particularidades, características e normas que os produtos poliméricos devem cumprir.

Os mercados da cablagem são forçados a progredir no sentido em que todos os seus produtos satisfaçam os seus clientes e obedeçam aos parâmetros e normas estabelecidas pela região em que estão implantados e pelo mercado a que se destinam.

Existe uma grande diversidade de polímeros que são classificados consoantes as suas características físicas e químicas. Os polímeros podem ser naturais, como por exemplos as proteínas, os polissacarídeos e o látex, ou sintéticos. Entre os sintéticos, que são produzidos pelo homem, podemos distinguir os elastómeros, os termoendurecíveis e os termoplásticos. Os elastómeros são polímeros com características elásticas muito interessantes, isto é, podem sofrer grandes deformações elásticas antes de atingir o a deformação plástica ou até o ponto de rutura. A *lycra* é um exemplo de um elastómero. Os termoplásticos são polímeros com cadeias ligadas entre si predominantemente por ligações de *Van-der-Waals*, ou seja, ligações fracas que facilmente se quebram com o aumento de temperatura, razão pela qual são facilmente fundidos e reutilizados (figura 1, a). Os termoplásticos tem imensos usos, destacando-se entre eles os de largo consumo como o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o policloreto de vinilo (PVC) e o poliestireno (PS), os polímeros de engenharia como o acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), o policarbonato (PC), a poliamida (PA) e o acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), e ainda os de alto desempenho entre os quais se pode citar a poli-eter-eter-cetona (PEEK), a poli-éter-imida (PEI) e o poli(sulfeto de fenileno) (PPS). Os termoendurecíveis, por outro lado, são caracterizados pela sua rigidez, mas também pela impossibilidade de reutilização. Estas características devem-se à formação de ligações covalentes entre as suas cadeias formando um composto reticulado (figura 1, b). A reticulação de um polímero geralmente acontece pelos processos químico, elétrico e térmico. No processo químico, agentes de reticulação promovem reações entre os elementos das cadeias originando uma rede consistente; no processo elétrico o polímero irradiado por um feixe de elétrons com elevada energia instantaneamente, pode quebrar ligações entre átomos e sempre origina novas uniões energeticamente superiores; no processo térmico o polímero é

exposto a temperatura elevadas e pela mesma ordem de ideias dos processos anteriores são desenvolvidas novas e fortes ligações entre os átomos das cadeira dos polímeros. Alguns exemplos de polímeros termoendurecíveis são as resinas epóxi e fenólicas. Outros polímeros além de terem estruturas de termoplásticos, também estes podem ser aplicados como polímeros com estrutura de termoendurecíveis, o caso dos poliuretanos e dos silicones, que mecanicamente são mais resistentes e inversamente, menos flexíveis. [1]

(a) PVC



(b) Resina epoxi

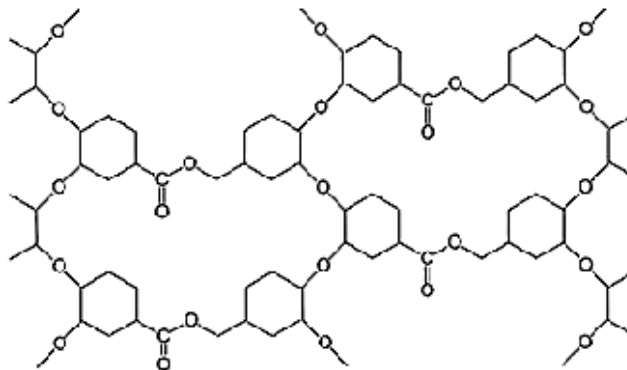


Figura 1 - Exemplos de estruturas poliméricas (a) com cadeia linear (PVC, termoplástico) e (b) com cadeias ligadas por ligações covalentes (resina epóxi, termoendurecível).

A cablagem é um tipo de produtos em que polímeros como o PE e o PP são bastante usados. Os polímeros são utilizados no recobrimento dos cabos metálicos (fios condutores, normalmente de cobre ou alumínio) em virtude das suas propriedades mecânicas que agilizam a prática da sua instalação e o seu uso, mais concretamente a sua flexibilidade e a sua elevada resistividade elétrica que permitem isolar a corrente elétrica conduzida no material metálico. Além destas vantagens, o polímero é facilmente colorido e rotulado para sua posterior identificação.

Os polímeros nem sempre têm as características físicas e químicas ideais para serem processados, para o tipo de função que irão desempenhar ou para as condições de serviço que o material terá de enfrentar. Por exemplo, durante o seu processamento os polímeros

requerem um lubrificante para evitar o atrito entre o material e as paredes das máquinas de produção, necessitam de reforços porque as suas características mecânicas nem sempre cumprem os requisitos da função a que se destinam, ou ainda necessitam de um componente que evite a sua combustão em caso de exposição ao fogo. Estes elementos que são adicionados ao polímero designam-se aditivos e serão discutidos no próximo capítulo. O conjunto (polímero+aditivos) é conhecido por material plástico. [1-3]

As principais técnicas de processamento dos plásticos são, em regime contínuo, a calandragem e a extrusão e, em regime descontínuo, a injeção, a moldação por sopro, a termoformação, a transferência e a rotomoldagem. Exceptuando a termoformação que usa como material de partida uma lâmina de plástico, as restantes técnicas partem sempre de grânulos, flocos ou pó. Entre estas técnicas de processamento, a extrusão é a técnica utilizada na produção de cablagens, razão pela qual será abordada com maior detalhe na secção que se segue.

## **2.2. Extrusão de cablagens**

A extrusão é uma das técnicas mais usadas no processamento de polímeros a nível industrial. A extrusora é constituída por uma câmara com bandas de aquecimento que mantém a sua cavidade interior a temperaturas constantes e elevadas e onde se encontra um parafuso. Simplisticamente dividida em 3 zonas: alimentação, compressão e medição (figura 2) onde o material é processado. O plástico na tremonha entra dentro da câmara e é empurrado pelo parafuso que gira sob a força de um motor. O material é movimentado e processado pelas diferentes zonas da câmara até à extremidade do dessa. A estrutura do equipamento está direccionada para o tipo de parafuso, sendo que este possa ser monofuso, o caso mais comum e aplicado nas cablagens em que o requisito é extrudir o material previamente misturado (polímero e aditivos), ou um duplo fuso, diferenciando-se pela taxa de dispersão, sendo melhor no duplo fuso. Este último, duplo fuso, é mais indicado para tarefas de mistura, quando o objetivo é adicionar o(s) aditivo(s) durante o processo de extrusão para obter compostos geralmente em grão.

O equipamento de extrusão é constituído pela a zona da alimentação onde o plástico é aquecido e forçado para a zona de compressão, nesta a temperatura é mais elevada e onde grande parte do polímero se funde. Na zona de medição o plástico totalmente fundido é pressionado contra a cabeça da extrusora. Neste ponto, a produção de cablagens difere de uma extrusão regular. A cabeça da extrusora é personalizada [3-5].

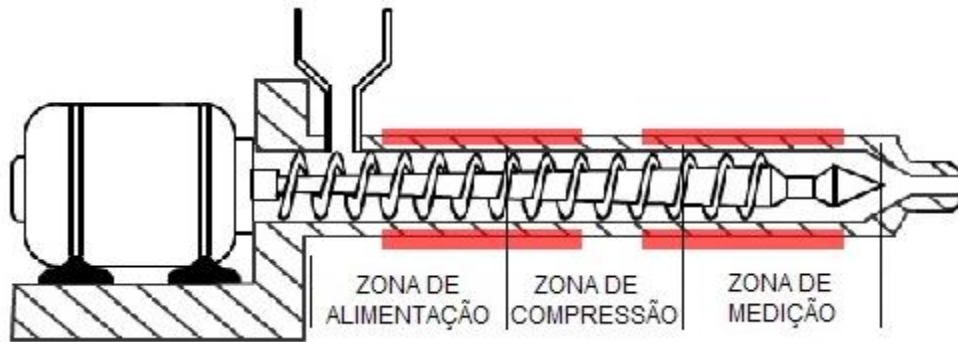


Figura 2 - Representação esquemática de uma extrusora. Imagem adaptada [6].

No recobrimento de cabos elétricos, a cabeça da extrusora está conectada a um sistema de união em que o material entra pelo meio de um guia e uma fieira, apropriados e especialmente personalizados para as diferentes secções dos fios. O condutor entra dentro da cabeça da extrusora passa pelo guia e pela fieira e sai na outra ponta com uma camada de isolante extrudada. Ao guia compete-lhe manter o movimento unidirecional do fio condutor estável, sem oscilações, permitindo assim que a camada depositada possua espessura uniforme. A fieira e a velocidade do movimento do fuso em conjunto com a velocidade do processo ditam a espessura depositada sobre condutor como se ilustra na figura 3.

À saída da cabeça da extrusora o fio passa pelos parâmetros de controlo, nomeadamente o diâmetro, e segue para a zona de arrefecimento. Esta zona comumente é bastante extensa, de forma ao arrefecimento ser controlado e este garantir a estabilidade do material isolante.

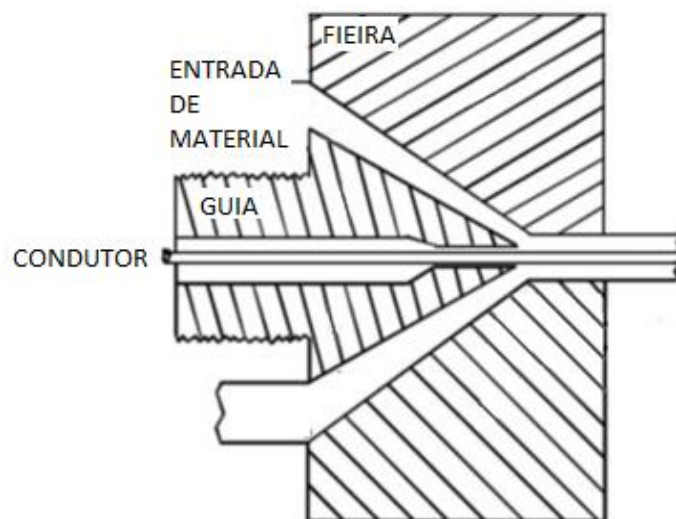


Figura 3 - Representação esquemática do processo de extrusão de cablagens. Imagem adaptada [7].



## 2.3. Aditivos, o seu papel

A evolução da tecnologia catapultou também a evolução do material polimérico. Este passou a ter várias funcionalidades e a estar sujeito a condições mais exigentes que necessitaram de calibrações e reajustes nas diversas propriedades base dos diferentes polímeros. As propriedades físicas e químicas dos polímeros devem-se às cadeias que o constituem e à organização destas enquanto estrutura molecular. As propriedades podem ser alteradas com a adição de elementos que modifiquem a estrutura e que alterem a química do material.

Estes elementos podem ser substâncias orgânicas e inorgânicas que são misturadas com o polímero enquanto este está num estado viscoso e, obrigatoriamente, a temperaturas mais baixa do que a temperatura de decomposição do aditivo. Na atualidade, é possível recorrer ao uso de aditivos para obter plásticos com propriedades muito diversificadas, sendo já muito variada a oferta de aditivos. Na tabela 1 sumarizam-se os principais tipos de aditivos e respetivas funções. A seleção dos aditivos que são incorporados no polímero é realizada de acordo com a área de aplicação do plástico. No ramo das cablagens o aditivo fundamental e presente em todas as formulações do plástico de revestimento é o plasticizante. Os plasticizantes são usados nas cablagens devido à necessidade de flexibilidade na sua instalação e uso diário, como o simples movimento de abertura de uma porta. Os plasticizantes atuam no modo como as moléculas do polímero interagem entre si. Estes aditivos são moléculas polares e apolares que beneficiam o processamento do polímero e lhe conferem maior flexibilidade. Outros aditivos que usualmente estão presentes nas cablagens são os (i) antioxidantes, que prolongam o tempo de vida dos plásticos impedindo que estes sejam deteriorados por radicais livres provenientes de reações provocadas por exposição à luz, ao calor ou humidade, (ii) as cargas, compostos orgânicos e inorgânicos destinados a ocupar volume sem que o polímero sofra alterações nas suas propriedades físico-mecânicas e químicas, com o propósito de reduzir a quantidade de matéria-prima base e, por conseguinte, embaratecer o produto final, e (iii) os retardadores de chama que serão o foco principal do presente estudo, e que serão detalhados no próximo ponto, 2.1.

Tabela 1 - Aditivos usados em formulações poliméricas [8-12].

Aditivo	Função	Forma de atuar	Exemplos
<b>Plasticizante</b>	Facilitar processamento e aumentar flexibilidade.	Moléculas polares e apolares que impedem a interação entre cadeias.	- Grupos alifáticos polares (trietilenoglicol); - Grupos aromáticos polares (ftalato de dimetilo).
<b>Cargas</b>	Reduzir custo do produto sem alterar propriedades.	Compostos orgânicos e inorgânicos que se instalam entre as cadeias do polímero afastando-as e reduzindo o seu contacto.	- Pó de madeira e da sua própria casca; - Carbonato de cálcio; - Argilas.
<b>Agentes reforçadores</b>	Melhorar propriedades mecânicas.	A sua mistura e aprisionamento entre as cadeias do polímero reforçam-no mecanicamente.	- Fibra de vidro; - Fibra de kevlar; - Fibra de carbono; - Carbono.
<b>Pigmentos</b>	Conferir cor.	A mistura homogênea de compostos orgânicos e inorgânicos com o polímero confere cor à mistura.	- Óxido de crómio III (cor verde); - Carbono (cor preta); - Sulfeto de cádmio (cor vermelha).
<b>Lubrificantes</b>	Reduzir atrito na superfície do plástico.	Partículas pouco solúveis no polímero; não criam ligações com o polímero acabando por migrar para a superfície do polímero.	- Aminas de ácidos gordos; - Estearatos.
<b>Antioxidantes</b>	Impedir reações de deterioração derivadas da exposição à luz ou calor	Agentes que reagem com espécies instáveis (radicais livres), impedindo assim reações destas com os restantes componentes do plástico.	- Aminas aromáticas; - Grupos fenólicos; - Compostos de enxofre.
<b>Agentes de formação de espuma</b>	Produzir material alveolar, de baixíssima densidade.	Agente físico (gás inerte) ou agente químico que, com um estímulo (ex. calor), reage com libertação de um gás (dependendo do aditivo) que fica aprisionado dentro do material, tornando este poroso.	- N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> - Pentano.
<b>Retardadores de chama</b>	Extinguir e evitar a propagação de fogo.	Agentes que por meio de reações químicas criam barreiras à combustão ou dificultam a propagação desta.	- Hidróxidos de metais (Mg(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> ); - Aditivos à base de fósforo (fosfato de etanolamina); - Compostos Halogenados.

A adição de aditivos ao polímero acarreta efetivamente uma série de vantagens para o processo de fabrico e produto final; em contrapartida coloca algumas preocupações que podem pôr em causa o tipo de aditivos escolhidos como complementos da matriz polimérica. Estas preocupações estão associadas à adaptação entre aditivos e matriz polimérica. O processamento do composto e o produto final obtido dependem enormemente desta compatibilização físico-química que afeta a uniformidade das suas propriedades como o MFI, a resistência mecânica à tração, a rigidez, a resistência térmica etc. A uniformidade de dispersão do aditivo na matriz do polímero é afetada pelas características dos polímeros, sendo que estas podem ser ou não ser compatíveis com as do aditivo; fatores como estrutura molecular e polaridade condicionam a sua adaptação. Tendencialmente um polímero com características polares diferentes das do aditivo, não assegura boas condições de dispersão, afetando deste modo o desempenho mecânico e as características físico-químicas do plástico.

A fraca dispersão do aditivo na matriz polimérica gera zonas do material com naturezas diferentes. É assim necessário garantir em toda a extensão do plástico uma dispersão uniforme de elementos. Neste sentido devem ser efetuados testes que possam avaliar a composição química em vários locais de uma amostra do plástico e testar a uniformidade aparente. Com os testes importa verificar a existência de aglomerados que possam indicar a má dispersão do aditivo e a pouca afinidade entre as moléculas dos aditivos e do polímero, determinar a percentagem de cada elemento químico nas várias zonas da amostra o que permitirá quantificar a dispersão destes e, por último, qualificar o tipo de ligações químicas existentes nos diferentes locais da amostra do plástico. Testes de caracterização como microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia por dispersão de energia raio-X (EDS) e espectroscopia de infravermelhos manipulada por transformadas de Fourier (FTIR) permitem responder a estes requisitos.

## **2.4. Aditivos retardadores de chama**

Os retardadores de chama (RC) são aditivos de plásticos empregues na fabricação de aparelhos eletrónicos, em edifícios e construções, em automóveis, em cabos elétricos e eletrónicos, em máquinas industriais, em mobiliário, em aeronáutica, etc. Todas estas áreas estão sujeitas a incêndios deflagrados por motivos inesperados, como sobreaquecimento e curto circuitos, que podem por em risco a vida humana, seja pelo fogo ou pelo fumo libertado durante a combustão. É por isso importantíssimo que existam regras e *standards* que forcem medidas preventivas e, conseqüentemente, reduzam a probabilidade de ocorrência do fogo.

Daí ser tão importante a existência dos aditivos RC que, uma vez adicionados aos polímeros, aumentam a resistência à chama, reduzem a propagação da mesma e diminuem, ou se possível eliminam, a libertação de fumo.

O princípio dos aditivos RC é interromper ou impedir a combustão do plástico por meio de uma ação de natureza química ou física após a ignição do plástico. Estes aditivos intervêm na combustão por diferentes mecanismos que atuam nas fases gasosa, líquida e/ou sólida. Conhecer os diferentes mecanismos facilita a seleção do aditivo retardador de chama. Na tabela 2 sintetizam-se e exemplificam-se estes mecanismos [4,10-12].

Tabela 2 - Aditivos RC e seus modos de atuação.

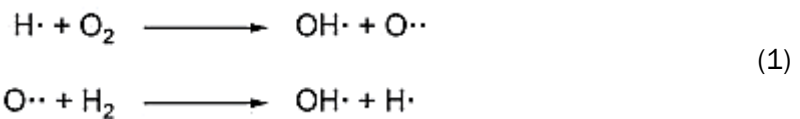
ADITIVOS	MODO DE ATUAÇÃO	REF.
<b>Compostos halogenados</b> - organobrometos e organocloreto (parafinas clorinadas, dechlorane plus, tetrabromobisphenol A)	Atuam na fase gasosa da combustão. Responsáveis pela libertação de gases mais pesados ou densos do que o oxigénio, que impedem a propagação da chama, sufocando a combustão.	[4,10,12]
<b>-Compostos metálicos</b> - Hidróxido de alumínio; - Hidróxido de magnésio.	Com o aquecimento ocorre uma reação endotérmica (desidratação do hidróxido) que inibe o aumento de temperatura da massa polimérica.	[4,10,12,13]
- Óxidos de magnésio e alumínio; - Compostos de fósforo; - Fósforo vermelho.	Reticulação de uma camada isolante de carbono na superfície do plástico durante a combustão, impedindo que o fogo se propague.	[2-4,14,15]
<b>Sistemas intumescentes:</b> - Polifosfato de melamina; - Pirofosfato de piperazina, - Pirofosfato de melamina; - Pirofosfato de amónio.	Sistemas de três componentes: um composto ácido, inorgânico, que esterifica um agente que promove a carbonização e, ainda, um agente formador de espuma.	[2,16-20]

De acordo com J. Innes & A. Innes [10] as três grandes famílias de aditivos RC são os compostos halogenados, os hidróxidos metálicos e os compostos à base de fósforos.

### 2.4.1. Compostos halogenados

Os aditivos de halogéneo são os mais usados no mercado. Estes consistem em compostos contendo elementos do grupo dos halógenos da tabela periódica. Estes aditivos interferem quimicamente na combustão através da libertação de um gás (dependente do aditivo) com maior densidade que o oxigénio, que impede que o oxigénio continue a alimentar a combustão do material, e da formação de H<sub>2</sub>O que por sua vez retarda a combustão (tabela 2). As reações químicas que descrevem a atuação deste tipo de compostos podem tipificar-se da seguinte forma [20]:

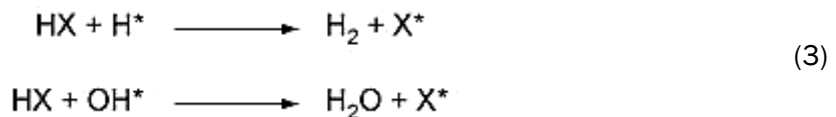
- (i) a reação de combustão dos componentes do plástico gera radicais H<sup>•</sup> que reagem com o oxigénio e estes, por sua vez, reagem entre si formando H<sub>2</sub>:



- (ii) os aditivos halogenados (RX; X = Cl, Br) decompõem-se à temperatura da combustão segundo a reacção:



- (iii) os radicais formados pela decomposição do aditivo e pela combustão do plástico reagem, formando gases ácidos halogenados, bastante mais densos que o oxigénio do ar, e que dificultam o acesso deste à combustão. Por outro lado, estes gases reagem com os radicais provenientes da decomposição do polímero e originam hidrogénio (H<sub>2</sub>) e água, que por sua vez também atrapalham a propagação da combustão:



Esta família de aditivos tem levantado algumas questões quanto à sua utilização, questões estas relacionadas com o seu nível de toxicidade relativamente ao ambiente, e que se devem ao caráter ácido do gás libertado para a atmosfera durante a combustão [10,13,14].

Os compostos halogenados mais usados são compostos à base de bromo e de cloro. O iodo, enquanto halogéneo, provavelmente também poderia ser usado; contudo é bastante dispendioso economicamente e os seus compostos são pouco estáveis à luz e ao calor. Os compostos que contém fluor são usados para casos mais específicos em que, além da

necessidade de RC, têm outros propósitos como é o caso do uso de 0,3% de pó de politetrafluoretileno (PTFE) para evitar pingos do polímero fundido durante a combustão do mesmo. Este efeito atribui-se à provável modificação da reologia do polímero pela presença de PTFE, contribuindo este para aumentar a temperatura de fusão e a viscosidade do polímero, resultando em maior viscosidade a temperaturas elevadas [12].

Os compostos de cloro estão fortemente representados pelas cloroparafinas e pelo Dechlorane Plus® ( $C_{18}H_{12}Cl_{12}$ , representado na figura 4). As cloroparafinas são usadas como RC maioritariamente em elastómeros e borrachas. São termicamente estáveis até cerca de 230 °C o que possibilita o seu uso em poliolefinas (PE e PP). As suas grandes vantagens são o seu baixo custo e facilidade de processamento. Como qualquer aditivo do grupo dos halogéneos, quando combinados com trióxido de antimônio este atua como sinérgico, isto é, intensifica o efeito dos componentes do aditivo RC, formando uma combinação bastante eficaz. O trióxido de antimônio é um composto inorgânico que além de oferecer uma estabilidade térmica ao composto atua como retardador de chama enquadrando-se no grupo dos halogénios. Este composto reduz a quantidade abundante de halogénios no produto final prevendo-se, por sua vez a redução de toxicidade ambiental e humana. Em contrapartida um estudo integral sobre o trióxido de antimônio suspeita que este tenha um potencial carcinogénico [12, 21].

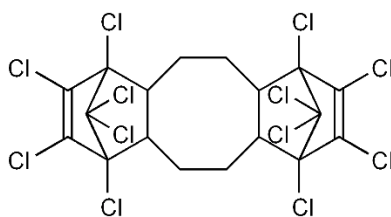


Figura 4 - Estrutura do Dechlorane Plus®.

O Dechlorane Plus® tem uma temperatura de decomposição bastante mais elevada, cerca de 350 °C. Este aditivo RC é utilizado em poliolefinas, mas o seu principal uso é na família das PA em que sua temperatura de fusão é bastante mais elevada. O mecanismo de ação deste aditivo envolve a formação de uma camada de carbono que isola a superfície do plástico do oxigénio do ar, travando o progresso da combustão (tabela 2).

Os compostos de bromo são utilizados não só como aditivos mas também como elementos de sinergia [13]. O óxido decabromodifenil (DECA) é um aditivo RC vastamente empregue que pode ser adicionado a poliolefinas, poliésteres, PA, PS, ABS, PVC, epóxidos e

elastómeros termoplásticos. A sua temperatura de decomposição situa-se na gama 300-310 °C, suportando assim altas temperaturas de processamento. Outro aditivo à base de bromo é o tetrabromobisfenol A (TBBA) e o seu uso é muito comum em ABS, PC, poliestireno de alto impacto (HIPS), poliésteres, resinas epoxídicas e PU. A temperatura de degradação do TBBA ronda os 180 °C [10].

Os plásticos cujos polímeros de base possuem cadeias com elementos halogenados são naturalmente resistivos à chama. O PVC é um excelente exemplo pois a cadeia carbonada deste polímero (representada na figura 1(a)) está alternadamente ligada por ligações covalentes a átomos de cloro. Esta particularidade aumenta a resistência ignífuga do plástico dado que, quando exposto a uma combustão, ocorrem as reações descritas pelas equações 1, 2 e 3 que limitam e impedem a sua propagação. Nestas circunstâncias, tal como preconizado pela equação 2, o próprio polímero enquanto composto halogenado, é uma fonte de radicais livres. Contrariamente, os polímeros em cuja estrutura intervêm simplesmente átomos de carbono e hidrogénio, como é o caso das poliolefinas, são facilmente decompostos e o material é destruído pela combustão. [1,2,10,11]

#### 2.4.2. Hidróxidos metálicos

O grupo dos hidróxidos metálicos é o grupo mais diversificado, existindo vários aditivos deste tipo no mercado atual. A sua atuação atrasa a combustão, mas a sua eficácia é reduzida quando comparada com outro tipo de aditivos, necessitando de elevadas concentrações de RC para ter impacto como retardador de chama. As elevadas concentrações deste aditivo têm efeitos adversos pois reduzem as propriedades mecânicas das misturas [10-12]. O mecanismo de atuação destes RCs centra-se na reação de desidratação do hidróxido, reação esta que é endotérmica e limita o aquecimento do plástico, atrasando assim a combustão, como se documenta nas equações que se seguem [20]:

- (i) reação de desidratação do hidróxido de alumínio;



- (ii) reação de desidratação do hidróxido de magnésio.



Este tipo de aditivos não apresenta risco para a vida humana ou para o meio ambiente. Os mais conhecidos são o hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e o hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), sendo os restantes misturas de diferentes hidróxidos metálicos, hidroxicarbonato de magnésio e alumínio ( $\text{CH}_{16}\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{O}_{19}$ ) e a mistura de hidromagnesite ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e huntite ( $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ ) [10]. A aplicação deste tipo de aditivos é ampla, não sendo referido na literatura polímeros específicos. No entanto, deve-se ter em conta a temperatura de processamento do polímero: esta deve ser claramente inferior à temperatura de decomposição do aditivo. Neste contexto, o hidróxido de magnésio é por isso favorito pois tem a temperatura de decomposição mais elevada, 330-340 °C, contra 210-220 °C do hidróxido de alumínio.

### 2.4.3. Aditivos à base de fósforo

Os aditivos à base de fósforo resultam em plásticos mais leves e com propriedades mecânicas preservadas, por necessitarem de baixa concentração para serem eficazes; são estáveis quando sujeitos à radiação UV, são ambientalmente menos perigosos do que os aditivos halogenados que na sua combustão libertam gases ácidos, e por serem bons promotores de barreiras de carbono, isoladoras, estes aditivos são cada vez mais estudados como retardadores de chama. Podem atuar por diferentes mecanismos sendo o mais referido e eficaz o mecanismo de intumescência (tabela 2). O grupo dos aditivos de fósforo pode ser constituído por fósforo apenas (fósforo vermelho), compostos organofosforados ou em combinações com outros elementos como o azoto. Estes aditivos são usados em poliolefinas, PU, resinas epóxis, PA e poliésteres. [4,10-12]

O fósforo vermelho, frequentemente citado na literatura, destaca-se por apresentar maior concentração desse mesmo elemento comparativamente com os seus congêneres [12]. No entanto, confere cor vermelha ao polímero, o que pode não ser desejado. Por outro lado, existem algumas preocupações com a sua elevada toxicidade e com o facto de ser prejudicial para o meio aquático, de acordo com P. Dufton [4].

Entre os aditivos de fósforo (exceptuando o fósforo vermelho), existe uma classe de compostos constituída principalmente por fosfatos. Estes têm na sua estrutura o grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), grupo este que é bastante polar (figura 5). Este facto explica que este composto seja compatível com polímeros de cadeia polar. Pelas mesmas razões as poliolefinas, que são macromoléculas apolares, não se misturam eficazmente com este tipo



de aditivos. Portanto, ao selecionar este tipo de aditivo, deve ser tomado em linha de conta a polaridade de ambos, aditivo e polímero, recorrendo-se quando necessário a agentes compatibilizantes para promover afinidade entre eles. Os agentes compatibilizantes são compostos cuja molécula apresenta regiões polares e apolares capazes de funcionar como interface promotora de afinidade entre moléculas polares e apolares, contribuindo para criar uma ligação entre elas.

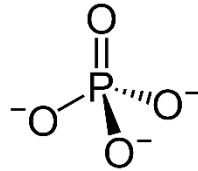
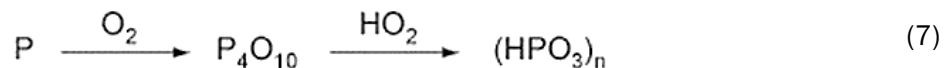
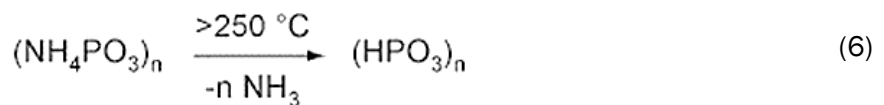


Figura 5 - Estrutura do grupo fosfato  $[P(O)_4^{3-}]$ .

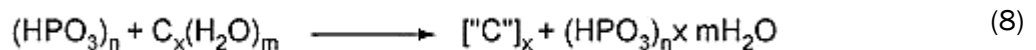
#### 2.4.4. Mecanismos de atuação dos aditivos à base de fósforo

Os compostos à base de fósforo atuam como aditivo RC do seguinte modo (reações com compostos exemplificativos) [20]:

- (i) reações de formação de ácido fosforoso (equações (6) e (7)) catalisadas pela temperatura de combustão e posterior desidratação, atrasando a reação de combustão:



- (ii) e formação de camada de carbono reticulada e protetora:



Alguns aditivos de fósforo específicos como os fosfinatos metálicos, durante a reação de combustão do plástico podem simultaneamente atuar como alguns compostos halogenados, interrompendo o mecanismo de formação de radicais em cadeia (radical HO. por ex.) durante o processo de combustão, substituindo-os por radicais de fósforo menos reativos, desacelerando a combustão [20].

Segundo a literatura, o aditivo fósforo vermelho atua do mesmo modo acima descrito. É normalmente aceite que ele se comporte como ácido, com atividade em fase sólida, subtraindo oxigênio e/ou água aos polímeros, produzindo derivados de ácido fosfórico que sofrem desidratação a elevada temperatura, atrasando a reação de combustão; por outro lado os derivados ácidos podem catalisar reações de carbonização cujo produto (carbono) isola o plástico do oxigênio do ar. Quando se trata de polímeros que não possuem oxigênio na sua composição (caso das poliolefinas), este tipo de aditivo é pois ineficaz dada a ausência de oxigênio na estrutura da cadeia polimérica. No entanto alguns investigadores quando testaram o fósforo vermelho em poliolefinas notaram um efeito positivo ao que diz respeito à sua inflamabilidade, no ensaio de combustão, chama vertical, atingem avaliações dentro da escala de materiais resistentes ao fogo definida pela UL 94 (avaliação V-2 de um intervalo entre V-0 ao qual corresponde ótimo à resistência de combustão, V-1, intermédio e V-2, menos bom) [12].

Os estudos deste tipo de retardadores de chama têm evoluído e, de forma a ampliar a sua eficácia como RC, os aditivos de fósforo começaram a ser usados em sistemas de intumescência em que o composto de fósforo assume o papel de fornecedor de ácido [4,10,11]. A atuação de um sistema de intumescência comporta três componentes, (i) um composto de fósforo, formador de um ácido inorgânico (por exemplo o polifosfato de amônio), (ii) um composto que seja fonte de carbono, i.e. um agente de carbonização (por exemplo o pentaeritritol) e (iii) um agente formador de espuma (por exemplo a melamina) [12]. Neste contexto, é possível caracterizar o sistema de intumescência com base nos seguintes parâmetros:

(i) ser um promotor da carbonização/intumescência, isto é, ter a capacidade de gerar um ácido inorgânico por ação do aumento da temperatura como por exemplo através do polifosfato de amônio (figura 6) [12,15];

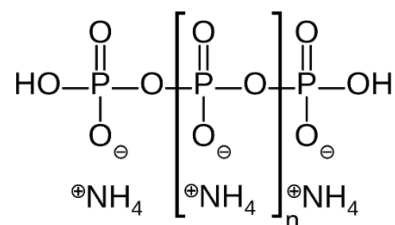


Figura 6 - Estrutura do polifosfato de amônio.

(ii) ser uma boa fonte orgânica de carbono com grupos funcionais: -OH, -NH<sub>2</sub> ou -COOH, como exemplificado pelo pentaeritritol (figura 7) [12,15];



Figura 7 - Estrutura do pentaeritritol.

(iii) e ser um agente formador de espuma, por ação de compostos de amônio ou melamina, ou seja, de um agente químico que quando aquecido liberta um gás inerte (figura 8) [12,15].

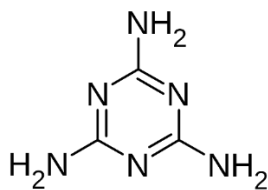
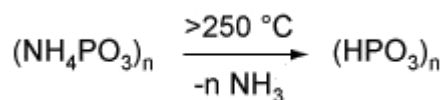


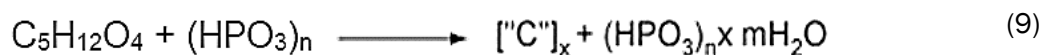
Figura 8 - Estrutura da melamina.

O mecanismo de intumescência ocorre quando a temperatura à superfície do material aumenta. Nessas condições o composto de fósforo reage (reação endotérmica) e dá origem a um ácido inorgânico. O ácido inorgânico reage com o agente de carbonização e o agente formador de espuma, formando-se uma camada de carbono protetora e um líquido altamente viscoso. Em seguida, por ação de reação química do agente formador de espuma ocorre a libertação de gases inertes que ficam aprisionados dentro do fluido viscoso levando à sua expansão. Resulta assim uma espuma orgânica de baixa densidade e baixa condutividade térmica que protege e isola o substrato da combustão e do oxigênio que a alimenta [12]. O conjunto de reações químicas que seguidamente se apresentam ilustram este mecanismo [20]:

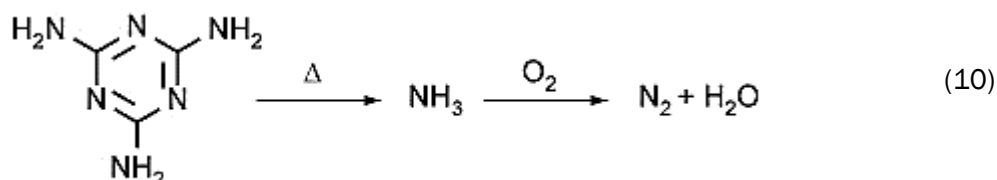
(i) Formação de ácido fosfórico por decomposição do composto de fósforo devido ao aumento de temperatura (ilustrado com polifosfato de amônio na equação 6 anteriormente apresentada):



(ii) Formação de camada de carbono e de um fluido viscoso (ilustrado com um poliálcool):



(iii) Formação de gás inerte (ilustrado com a melamina):



Compreende-se que um bom exemplo de um aditivo retardador de chama seja o polifosfato de melamina (cuja estrutura química se apresenta na figura 9) porque a sua molécula contém fósforo com potencial capacidade para gerar ácido fosforoso, e contém um grupo melamina, reunindo os elementos essenciais à constituição de um sistema de intumescência [20].

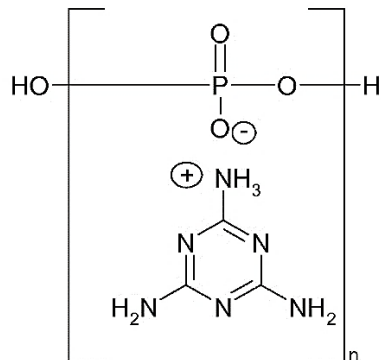


Figura 9 - Estrutura do polifosfato de melamina.

O fosfato de etanolamina (figura 10), referido na literatura por Morgan, A. e Wilkie, C [12] é também um aditivo que pode ser usado em poliolefinas pelo facto de, tal como o composto anterior, reunir num mesmo composto as funcionalidades químicas necessárias a um sistema de intumescência.

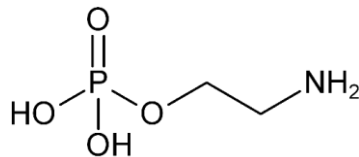


Figura 10 - Estrutura do fosfato de etanolamina.

Dentro dos aditivos que atuam de acordo com o mecanismo do sistema de intumescência, podem referir-se os seguintes: polifosfato de melamina, pirofosfato de piperazina, pirofosfato de melamina e pirofosfato de amônio, entre outros fosfatos [12]. O sal aluminodietilfosfinato (DEPAL), usado também como aditivo, é anunciado por S. Levchik e V. Weil como eficaz na combinação com polifosfato de amônio nas poliolefinas [11]. Este aditivo é citado nalgumas patentes lançadas pela companhia SABIC [22,23], referindo-se que o uso deste aditivo em fios e cabos, além de ter ótimos resultados em relação ao retardamento de chama, também induz melhorias na sua flexibilidade. Os aditivos acima apresentados, que atuam segundo o mecanismo de intumescência, não são prejudiciais ao meio ambiente nem à saúde do Homem e têm elevada significância na resistência à chama tal como na redução de fumo durante a sua combustão [11,12].

São algumas as patentes registadas em relação a este tema [22,23]. Estas patentes baseiam-se em sistemas intumescentes como o pirofosfato de piperazina (figura 11) ou o polifosfato de melamina (figura 9) e pirofosfato de melamina (figura 12) [11,22,23]. São eficazes em PP e também em PE com 20 % de concentração em PEs de baixa e alta densidade, com avaliações V-0 (ênfatisa-se que avaliação V-0 posiciona o aditivo no melhor patamar de eficácia definido pela UL 94 para retardadores de chama). Usando 19 % em massa repartidos de igual foram por polifosfato de pentaeritritol (PEPA) e fosfato de melamina misturado com 0,8 % de montmorilonite como aditivo em PP, Liu, Y.e Wang obtiveram uma eficácia avaliada com V-0 no ensaio chama vertical definido pela norma UL 94 [11,24].

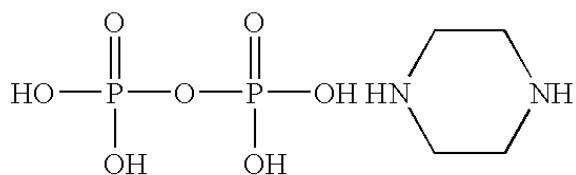


Figura 11 - Estrutura do pirofosfato de piperazina.

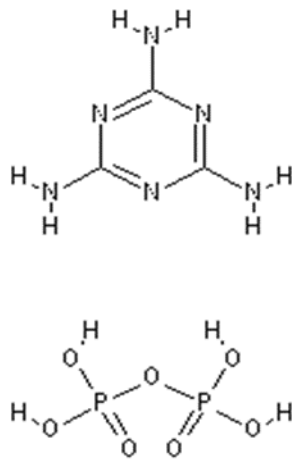


Figura 12 - Estrutura do pirofosfato de melamina.

O cianurato de melamina (figura 13) é também um composto retardador de chama usado já há vários anos, remetendo-nos aos anos 1970's, e bastante citado na literatura, utilizado principalmente em poliamidas [25]. Em testes anteriores foram usadas percentagens entre 7 % e 15 % deste aditivo em PAs (poliamida 6 e poliamida 66) com o intuito de entender o seu mecanismo de atuação. Embora não se enquadre nos aditivos retardadores de chama que atuam pelo mecanismo de intumescência, este composto complementa parte de um sistema de intumescência, servindo como agente formador de espuma e agente reticulador, promotor de carbonização [25,26].

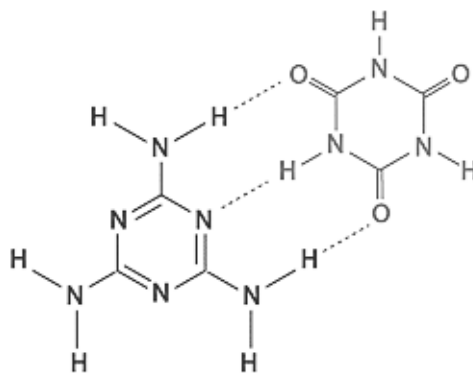


Figura 13 - Estrutura do cianurato de melamina.

As propriedades mecânicas do plástico são pouco afetadas pelos aditivos do sistema de intumescência de fósforo por este ser eficiente a baixas concentrações, recorrendo-se ainda nalguns casos à adição de pequenas quantidades de elementos sinérgicos que amplificam o efeito do aditivo, permitindo diminuir assim ainda mais a concentração de aditivo RC que é necessária; em contrapartida, os elementos sinérgicos podem penalizar as propriedades mecânicas [16]. Num estudo em que se usou o sistema de intumescência formado por polifosfato de amónio, pentaeritritol e melamina e um zeólito (tripolifosfato de sódio) como sinérgico do aditivo, registou-se alguma perda de propriedades mecânicas, concretamente 9,3 % na resistência à tração e 10,7 % na resistência à flexão [14]. O zeólito como único elemento retardador de chama pouco melhora essas capacidades ignífugas, no entanto em conjunto com um sistema de intumescência é uma mais valia. O zeólito aumenta a estabilidade térmica da camada reticulada de carbono formada durante o processo de intumescência. O Zeólito evita assim que a energia da combustão promovida da camada, rapidamente se degrade [14, 27].

### **3. Procedimento experimental**



O trabalho realizado durante o estágio na COFICAB teve como finalidade desenvolver um aditivo retardador de chama, baseado em compostos de fósforo, para incluir futuramente na formulação de um dos isolamentos de fio elétrico em produção na COFICAB. Trata-se neste caso do isolamento à base de polipropileno (PP) com uma densidade de 1,25 g/cm<sup>3</sup>, propriedade esta que se pretende manter igual e/ou inferior a 1 g/cm<sup>3</sup> na futura formulação.

O aditivo retardador de chama proposto para estudo neste trabalho é uma composição de elementos que no seu conjunto constituem um sistema de intumescência (polifosfato de amônio, pentaeritritol e melamina). Esta escolha baseia-se no facto deste tipo de aditivos serem referidos na literatura como possuindo elevada eficácia. Em paralelo, estudou-se também, para efeitos comparativos, um aditivo de formulação comercial.

Nas secções que seguem apresentam-se os materiais e reagentes usados na preparação das várias formulações estudadas, identificam-se as formulações, descrevem-se as metodologias de preparação das várias amostras e apresentam-se as técnicas usadas na sua caracterização. Sempre que possível seguiram-se as normas correntemente usadas na COFICAB. Estas normas são impostas pelas regulamentações das áreas automotiva e eletrotécnica e, atualmente, são as usadas para testar e avaliar os materiais no mercado.

### 3.1. Materiais e reagentes

Nesta secção apresentam-se os materiais e reagentes usados ao longo do presente trabalho.

**Polipropileno PPC 3650** – este é um copolímero produzido pela *Total* com um índice de fluidez de 2 g/10min (2,16 kg e 230 °C), deformação mecânica de 11 %, densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de processamento aproximadamente de 175 °C. Este polímero é a matriz polimérica das cablagens à base de PP produzidas na COFICAB.

**Polifosfato de amônio** – reagente com 97 % de pureza, adquirido à *Connect Chemicals*. Possui uma densidade de 1,9 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de decomposição de 250 °C.

**Pentaeritritol** – reagente com 98 % de pureza, adquirido à *Alder*. A sua densidade é 1,4 g/cm<sup>3</sup>; tem ponto de volatilização a 200 °C, temperatura de fusão a 250 °C e temperatura de decomposição a 276 °C.

**Melamina** – reagente com 99% de pureza, adquirido à *Acros Ogranics*. A sua densidade é 1,6 g/cm<sup>3</sup> e a sua temperatura de fusão é de 350 °C.

**Budit 667 e Budit 668** – reagentes aditivos retardadores de chama adquiridos à *Chemische Fabrik Budenheim KG*. A temperatura de decomposição destes aditivos é superior a 220 °C e apresentam ambos um tamanho médio de partícula de 14 µm. São constituídos maioritariamente por polifosfato de amónio (50 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 21 % de N) e um certo teor (5 a 10 %) de cianurato de melamina, embora com pequenas diferenças de composição química (dados não disponibilizados pela empresa fornecedora).

**PPA – Formulação à base de PP** aditivada com um retardador de chama, um elastómero, diferentes antioxidantes, coadjuvantes de processamento e ainda agentes de compatibilização, aditivos estes que visam facilitar o processamento e conferir as características ideais para a sua utilização na indústria automóvel. Esta é a formulação à base de PP em produção na COFICAB.

### 3.2. Identificação das amostras

Para a realização dos estudos desejados, preparar-se-ão amostras com diferentes formulações: amostras de polímero simples, o PP utilizado na COFICAB (PP- polímero matriz), sem adição de qualquer aditivo químico, amostras de PP aditivadas com os vários aditivos usados na COFICAB (PPA) e que correspondem à formulação à base de PP (PPZH) em produção na COFICAB, e amostras de PP puro aditivado com os aditivos retardadores de chama (RC) que irão ser alvo de estudo neste trabalho (PPB e PPC).

O grupo de amostras designado por PPB foi formulado adicionando ao polímero PP uma mistura de três elementos que no seu conjunto constituem um aditivo RC: o polifosfato de amónio, pentaeritritol e melamina. A proporção mássica destes compostos é 2:1:1, respetivamente. Para efeitos de identificação ao longo deste trabalho, este aditivo RC será designado por aditivo RC-B. No grupo de amostras PPB usaram-se três percentagens diferentes do aditivo RC-B na mistura final (PP + aditivo RC-B): 15 %, 20 % e 25 %. De forma a identificar a concentração do aditivo RC na designação da amostra, incorporou-se na designação da amostra o valor numérico de cada uma das percentagens do aditivo. Exemplificando: a formulação PPB15 designa assim uma mistura composta por 85% de PP e 15% de aditivo RC-B

O grupo de amostras designado por PPC foi formulado adicionando ao polímero PP um aditivo RC previamente formulado pela empresa fornecedora de aditivos RC *comerciais* para polipropileno. Esse aditivo *comercial* será designado ao longo deste trabalho por aditivo RC-C. No caso deste aditivo RC-C, usaram-se dois aditivos, o Budit 667 e o Budit 669, cujas

composições químicas diferem ligeiramente (dados não disponibilizados pela empresa fornecedora) obtendo-se assim as formulações PPC1 e PPC2, respetivamente. No caso destas duas formulações, a percentagem de aditivo na formulação final foi de 20%.

Na tabela 3 apresentam-se as várias formulações bem como as respetivas designações com base nas percentagens de aditivo RC incorporado.

Tabela 3 – Identificação das formulações estudadas: suas composições e designações.

Grupo	Designação	Aditivo antichama	Quantidade de RC (%)
PP	PP	sem aditivo	0
PPA	PPA	Fórmula Coficab	(*)
PPB	PPB15	Polifosfato de amónio + Melamina + Pentaeritritol	15
	PPB20		20
	PPB25		25
PPC	PPC1	Budit 667	20
	PPC2	Budit 669	20

(\*) Informação protegida, não disponível.

### 3.3. Preparação das misturas

As amostras para os diferentes ensaios de caracterização foram preparadas na forma de placas (150x150 mm) com espessuras de 1 e 3 mm, de acordo com as necessidades dos vários testes a realizar.

As misturas foram preparadas num moinho de rolos (Roller-mill, Farrel Ltd., United Kingdom) à temperatura 175 °C (temperatura de processamento do PP indicado) com o intuito de plasticizar e homogeneizar o polímero. No caso do PP puro e do PPA, em que as respetivas matérias-primas se apresentam em formato de grão, o processo de mistura foi bastante simples e rápido. Porém, no caso das amostras com os novos aditivos retardadores de chama, o processo de mistura foi bastante lento, pois após a plasticizar o PP no moinho de rolos, os aditivos foram adicionados muito lentamente, de modo a garantir uma boa dispersão no PP. A amostra PPB teve o processo de mistura mais demorado: a preparação do aditivo RC-

B implica uma mistura prévia dos seus componentes (polifosfato de amónio, melamina e pentaeritritol) no equipamento de mistura *Papenmeier TGHK 40* da Minox, durante 5 minutos, a uma velocidade  $1000 \text{ m}^{-1}$  e à temperatura ambiente. No caso das formulações PPB e PPC, o PP foi trabalhado em primeiro lugar até ficar em estado pastoso e transparente e de seguida foi cuidadosamente adicionado o aditivo ignífugo para se obter uma mistura homogénea. Quando depois de plasticizado o produto apresentava uma cor visivelmente uniforme, indicadora de um bom grau de mistura, o material era retirado do moinho de mistura, transformado numa folha com aproximadamente 2 mm de espessura (o espaço entre os rolos define a espessura da folha) e fatiado de modo a simplificar o passo seguinte. Neste, as fatias eram posicionadas dentro de um molde quadrado (150x150) de uma termoprensa Laboratory Press, Gibitre instruments (força máxima aplicável: 45,200 Tonelada) previamente aquecido à temperatura  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ , e prensadas com uma força de 25 toneladas durante 10 minutos. Seguiu-se um arrefecimento durante 10 minutos ao fim dos quais se atingiu a temperatura ambiente. O molde da termoprensa pode ser facilmente substituído, um aspeto importante para se obterem amostras com 2 espessuras finais diferentes, 1 e 3 mm, para a execução dos testes de caracterização do material.

### 3.4. Caracterização das amostras

As amostras dos materiais com as diferentes formulações foram caracterizadas do ponto de vista morfológico, químico e físico e comportamento antichama. As técnicas usadas são sucintamente apresentadas nas secções que se seguem.

#### 3.4.1. Medição de densidade

A densidade tem elevada importância na avaliação do material, tendo em conta que se pretende um material com densidade inferior à do material atualmente utilizado na COFICAB, idealmente igual ou menor que  $1 \text{ g/cm}^3$ .

A densidade é dada pela seguinte equação (16):

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (16)$$

onde a densidade é representada por  $\rho$ , a massa do corpo  $m$  e o volume do corpo  $V$ .

O método de ensaio segue a norma ISO 1187 e baseia-se no princípio de Arquimedes. Segundo este princípio qualquer corpo mergulhado num líquido sofre a ação de uma força

vertical, de baixo para cima, a impulsão, igual ao peso do líquido deslocado. Sabendo que a razão entre a massa e o volume é igual à densidade e que a variação de volume do líquido com e sem o corpo é equivalente à variação entre a massa do corpo e a massa do corpo dentro do líquido, a densidade do corpo é pode ser medido por uma balança pela seguinte equação (17):

$$\rho_C = \frac{\rho_L \times m_A}{m_A - m_{AL}} \rho_C = \frac{\rho_L \times m_A}{m_A \times m_{AL}}, \quad (17)$$

onde  $\rho_C$  representa a densidade do corpo,  $m_A$  a massa da amostra,  $m_{AL}$  a massa da amostra mergulhada no líquido e  $\rho_L$  a densidade do líquido.

Efectuaram-se 5 medições numa balança de A&D Instruments LTD (United Kingdom, Máx 250,0000  $\pm$  0,0001 g) com amostras preparadas a partir das placas com 1 mm de espessura, e massa entre 0.0100 g e 0.300 g, sendo o etanol o líquido utilizado (densidade do etanol: 0,81g/cm<sup>3</sup>).

### 3.4.2. Avaliação da microestrutura e mapeamento químico por SEM/EDS

A análise por microscopia eletrónica de varrimento em conjunto com a espectroscopia de raio X por dispersão de energia permitiu a observação da microestrutura (avaliação da presença de aglomerados) e da dispersão química dos elementos de cada amostra.

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento baseia-se na interação de um feixe de eletrões com a matéria a analisar. Esta interação, de elevada energia, com os átomos da amostra, origina diferentes sinais: raios X contínuos, raios X característicos, catodoluminescência, eletrões auger, eletrões secundários, eletrões retrodispersos, eletrões transmitidos elasticamente e eletrões transmitidos inelasticamente. O microscópio eletrónico cria uma imagem ponto-a-ponto, por um processo de varrimento, do sinal gerado das interações entre o feixe de eletrões e os átomos da superfície da amostra. A combinação da informação dos eletrões secundários e dos eletrões retrodispersos que chegam aos detectores permite posteriormente a formação de uma imagem com relevo e contraste luminoso da superfície da amostra, sendo o contraste representativo da variação de número atómico dos elementos químico presentes na superfície. Adicionalmente com um detector de raios X característicos e contínuos difratados é possível uma microanálise qualitativa e quantitativa dos átomos na superfície da amostra. [28, 29]

A análise SEM/EDS requer que a amostra esteja em vácuo e que a amostra seja condutora. No presente trabalho o equipamento utilizado foi um microscópio TableTop Microscope TM3030, Hitachi, que permite ser operado em semi-vácuo. Devido à natureza das amostras, i. e. à presença de cadeias poliméricas, recorreu-se a uma metodologia específica para a preparação das amostras para análise SEM/EDS. Pequenas amostras cortadas a partir das placas de 3 mm foram arrefecidas bruscamente com dióxido de carbono líquido e posteriormente fracturadas, para evitar que ocorresse o “arrastamento” de cadeias poliméricas, o que acontece normalmente quando as amostras são preparadas por corte. Uma vez posicionadas dentro da câmara de semi-vácuo do SEM, as superfícies de fractura das amostras foram analisadas em condições standard do equipamento, com análise de espectroscopia de raio X por dispersão de energia.

### 3.4.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)s permite identificar os grupos funcionais ou ligações químicas que compõem as moléculas dos mais variados materiais.

A radiação infravermelho abarca a gama de frequências entre  $10^{12}$  e  $10^{14}$  Hz ou comprimentos de onda entre  $10^{-4}$  e  $10^6$   $\mu\text{m}$ . As frequências às quais ocorre absorção pelo material permitem identificar ligações entre átomos, dado que cada ligação química existente absorve apenas um determinado intervalo de frequências. Este comportamento deve-se aos momentos dipolares existentes em numerosas moléculas em que os graus de liberdade dos seus átomos permitem que exista um determinado intervalo de frequência à qual as moléculas ficam num estado excitado. A frequência exata a que ocorre esta excitação depende da massa dos átomos envolvidos na ligação química e do tipo de ligação, isto é, o número de eletrões compartilhados nessa ligação. Portanto, os espectros criados pela técnica FTIR de cada ligação química entre os mais diversos átomos constituirão para cada grupo funcional o equivalente a uma impressão digital. [30]

As placas com 3 mm de espessura das amostras foram analisadas, em várias locais, com um *Spectrum two* da empresa *PerkinElmer* com um detector DTGS, na gama de número de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , sendo os resultados analisados comparativamente. O ensaio seguiu a norma LV112-1.

#### **3.4.4. Análises térmicas: calorimetria diferencial de varrimento (DSC), análise térmica diferencial e análise termogravimétrica.**

A caracterização do comportamento térmico por DSC do material de revestimento dos cabos elétricos da COFICAB é bastante importante, dado que permite obter informação sobre a temperatura adequada a que este pode ser submetido por extrusão. Inversamente, as temperaturas a que o material isolante não pode ser sujeito, como por exemplo temperatura de decomposição, também devem ser consideradas durante a extrusão.

Quando um material é sujeito a uma variação de temperatura, podem nele ocorrer fenómenos acompanhados de variações de energia, i.e. fenómenos endotérmicos (acompanhados de absorção de calor) e fenómenos exotérmicos (acompanhados de libertação de calor), que podem ou não ser acompanhados de variações de massa.

A técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) mede diretamente a quantidade de energia calorífica (fluxo de calor) trocada entre a amostra e o meio ambiente em comparação com um material de referência [31]. O material de referência é selecionado de forma a que, na gama de temperaturas do ensaio, este não sofra quaisquer transformações térmicas. No caso da análise térmica diferencial (DTA), mede-se a diferença de temperatura entre a amostra a analisar e uma substância de referência termicamente inerte na gama de temperaturas em estudo [31]. Ambas as análises são utilizadas na caracterização do comportamento térmico de polímeros, podendo dar informação sobre fenómenos como a transição vítrea, cristalização, fusão, degradação térmica, oxidação, reticulação entre outros.

A título de exemplo apresenta-se na figura 14 uma curva de DSC. Variações positivas no sentido do eixo vertical representam fenómenos exotérmicos, e variações negativas representam fenómenos endotérmicos. Na figura 14 estão assinaladas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ , temperatura a que um material passa de um estado rígido a um estado viscoso, no caso de materiais amorfos ou semi-cristalinos), de cristalização ( $T_c$ ), de fusão ( $T_f$ ) e de decomposição. [31]

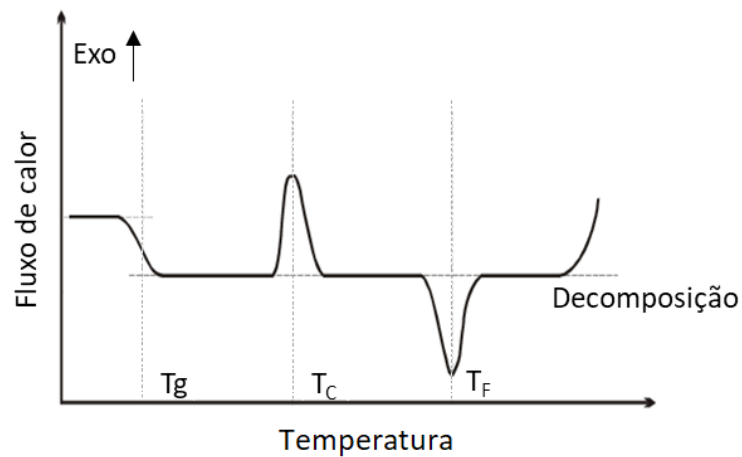


Figura 14 - Gráfico DSC exemplificativo. Imagem adaptada [32].

A análise termogravimétrica (TGA) mede a variação de massa de uma substância quando aquecida em condições de atmosfera controlada. A massa da amostra pode diminuir por libertação de um gás ou vapor, ou aumentar por absorção de um gás. Esta análise é frequentemente combinada com uma das técnicas anteriores (DSC ou DTA). A combinação de uma TGA com uma DSC (ou DTA) permite compreender melhor as variações de energia e massa que ocorrem na substância em estudo.

No presente estudo realizaram-se ensaios DSC e ensaios combinados de TGA/DTA. Para estes ensaios as amostras consistiram em pequenos pedaços das placas de 3 mm de espessura (com uma massa entre 5 a 12 g). No caso da DSC, cada pedaço foi inserido no interior de uma pequena cápsula de alumínio e prensado; no caso da DTA combinada com TGA, cada pedaço foi depositado numa cápsula de platina, sem cobertura.

Os ensaios DSC e DTA/TGA seguiram parcialmente a norma ISO 11357-1, nos equipamentos DSC 7000x Hitachi (Japão) e STA 7200 Hitachi (Japão) respetivamente, sendo realizados no intervalo de temperaturas de 30 a 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com uma atmosfera inerte de azoto e sem utilização de material de referência para ambos os ensaios. O software associado aos equipamentos permite determinar as temperaturas correspondentes ao início e ao máximo dos picos endo ou exotérmicos registados, bem como as variações de entalpia que lhes estão associadas.



### 3.4.5. Comportamento mecânico – ensaio de tensão deformação

A cablagem requer propriedades mecânicas que permitam a agilização do produto aquando da sua aplicação e resistência suficiente para aguentar a fricção entre os cabos e superfícies rugosas ou até mesmo fricção entre cabos.

O ensaio de tração mecânica teve em vista o estudo do alongamento máximo do material, ou seja, analisar o comportamento do material quando a este foi imposta uma força de tracção (esquematização do ensaio figura 15)

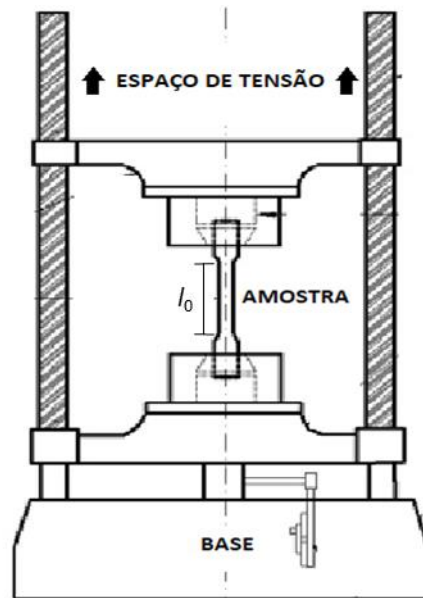


Figura 15 - Esquema de ensaio mecânico de tração. Imagem adaptada [33].

O estudo da capacidade dos materiais sofrerem deformação mecânica quando a estes é imposta uma força unidirecional tem em conta as dimensões da amostra, a sua forma e o valor da força a esta aplicada. Os materiais quando sujeitos a uma força (F) aplicada sobre uma determinada área (A), sofrem uma tensão ( $\sigma$ ) expressa pela equação 14:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (14)$$

Sob esta tensão os materiais auto adaptam-se a um equilíbrio entre a força aplicada e as forças interatómicas - regime elástico - zona a vermelho na figura 16. Este regime representa a sua deformação instantânea. Um excesso de tensão aplicada no material provoca a sua deformação permanente - regime plástico - zona azul na figura 16, onde ocorre o movimento

das moléculas do material. A sua deformação  $\varepsilon$  (%), traduzida pela equação 15, é dada pela razão entre o alongamento do material ( $\Delta l=l-l_0$ ) sob a acção da força e o seu comprimento inicial ( $l_0$ ) (figura 15). [34]

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (15)$$

A percentagem de deformação é medida após a rotura do material e é registada apenas a deformação sofrida no regime plástico. O valor é medido no ponto descrito por deformação após rotura na figura 16.

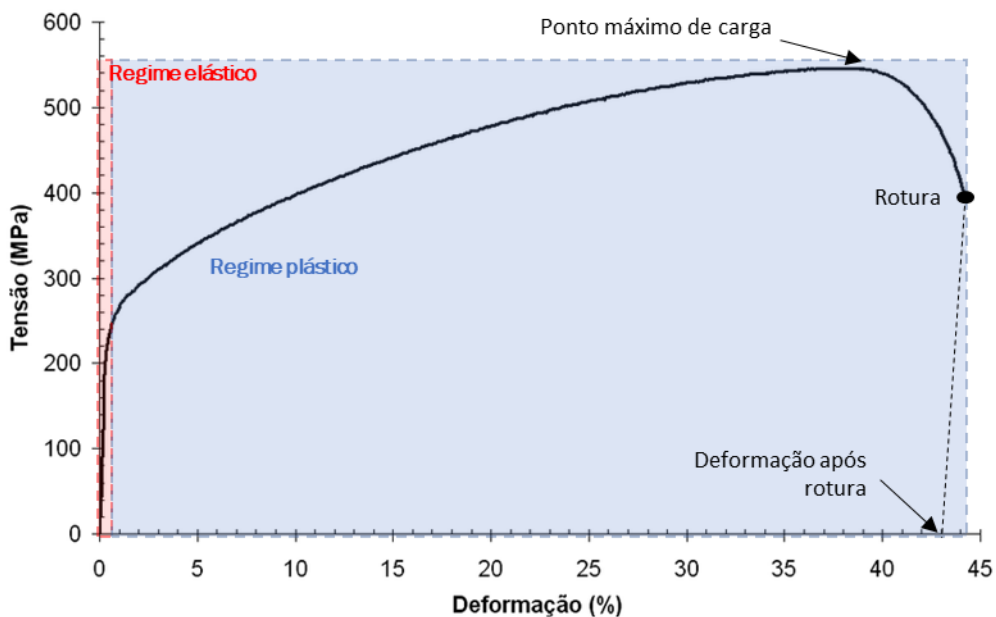


Figura 16 - Curva nominal de deformação quando exercida uma força. Imagem adaptada [35].

Nos ensaios de alongamento testaram-se 5 provetes de 1 mm de espessura de cada mistura (obtidos de uma placa de 1 mm de espessura e uma ferramenta de corte em molde), usando o aparelho Z005 fabricado por Zwick Roell, a uma velocidade de teste de 50 mm/min. O teste seguiu a norma ISO 527. Os resultados por fim foram comparados e analisados.

### 3.4.6. Testes antichama

O efeito do aditivo no polímero foi caracterizado pelos testes frequentemente utilizados na indústria no que diz respeito à inflamabilidade de materiais plásticos nas áreas de cablagens ou de equipamentos elétricos e eletrônicos. Estes testes são, a combustão de chama vertical UL 94 e o LOI. Ambos os testes foram realizados de acordo com as normas devidas.

#### 3.4.6.a) Ensaio UL 94

Os ensaios de combustão de chama vertical UL 94 foram conduzidos com a exatidão enunciada pela norma ASTM D 3801. O teste de chama vertical UL94 é dos mais utilizados internacionalmente para caracterizar a inflamabilidade. Este teste avalia o tempo que demora um plástico a queimar quando exposto a uma chama de combustão de metano. A amostra deve ter a forma de uma barra com comprimento de 125 mm e uma largura de 13 mm e deve estar presa por cima e em posição vertical como se mostra na figura 17. A espessura da barra (quanto mais fina mais inflamável) deve ser 3.2, 2.6 ou 0.8 mm. Na base, a 300 mm da amostra, é colocado algodão a fim de recolher algum resíduo da queima do plástico. A chama deve estar a uma altura de 19 mm e deve ser retirada assim que a queima do plástico se inicie. O teste deve ser repetido 2 vezes e, na segunda vez, a chama deve ser posicionada logo após a queima do plástico cessar. O tempo que demora até cessar a combustão deve ser cronometrado. O tempo cronometrado determina a avaliação da amostra neste teste. A classificação é de V-0, quando 5 barras testadas demoraram um tempo inferior a 10 s até a combustão parar. A média dos valores dos tempos das 5 barras (10 exposições à chama) deve ser menor que 5 s e não devem existir resíduos de queima no algodão. Uma classificação V-1 indica que o plástico não ardeu mais do que 30 s e a média dos tempos de queima das 5 barras não ultrapassou os 25 s. Não devem existir resíduos de queima no algodão. V-2 é a classificação dada quando os critérios V-1 e V-0 são cumpridos, mas no algodão caem partículas incandescentes. [9,11]

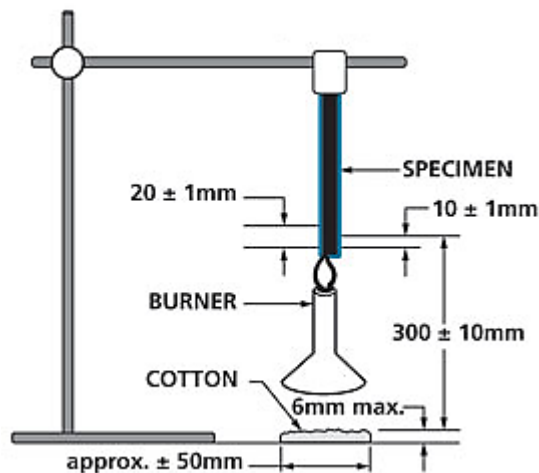


Figura 17 - Teste vertical de inflamabilidade UL-94 para as classificações [36].

As placas finas obtidas pelo processo de mistura de materiais (PP, PPA, PPB e PPC) foram recortadas e polidas com as dimensões 130x13x3 mm formando um conjunto de cinco barras para cada amostra (figura 18, A). Cada barra foi colocada a 10 mm do queimador que apresentava uma chama azul (propano), com 20 mm de altura. O algodão para detecção de gotas de material fundido foi posicionado a baixo da barra e cobria uma secção de 25 cm<sup>2</sup> (configuração estruturada na figura 18, B). O ensaio iniciou-se com a exposição da barra à chama durante 10 segundos. Após este tempo o queimador foi afastado e contabilizou-se um  $t_1$ , isto é o tempo decorrido até a combustão do material cessar. Em seguida, no instante após a extinção do fogo na amostra, esta foi exposta novamente a mais 10 segundos de chama e posteriormente contabilizado o tempo de cessamento de combustão,  $t_2$ . O conjunto dos valores  $t_2$  para as 5 amostras resulta na classificação V-0, V-1 ou V-2, sendo o V-0 atribuído ao material em que nas 5 amostras  $t_1$  e  $t_2$  foram inferiores a 10 segundos e algodão não se apresenta material fundido. O V-1 é atribuído em caso de tempos  $t_1$  e  $t_2$  inferiores a 30 segundos e o algodão não apresente material fundido. Por último, quando os tempos  $t_1$  e  $t_2$  fossem inferiores a 30 segundos e o algodão apresentasse material fundido era atribuído uma classificação V-2.

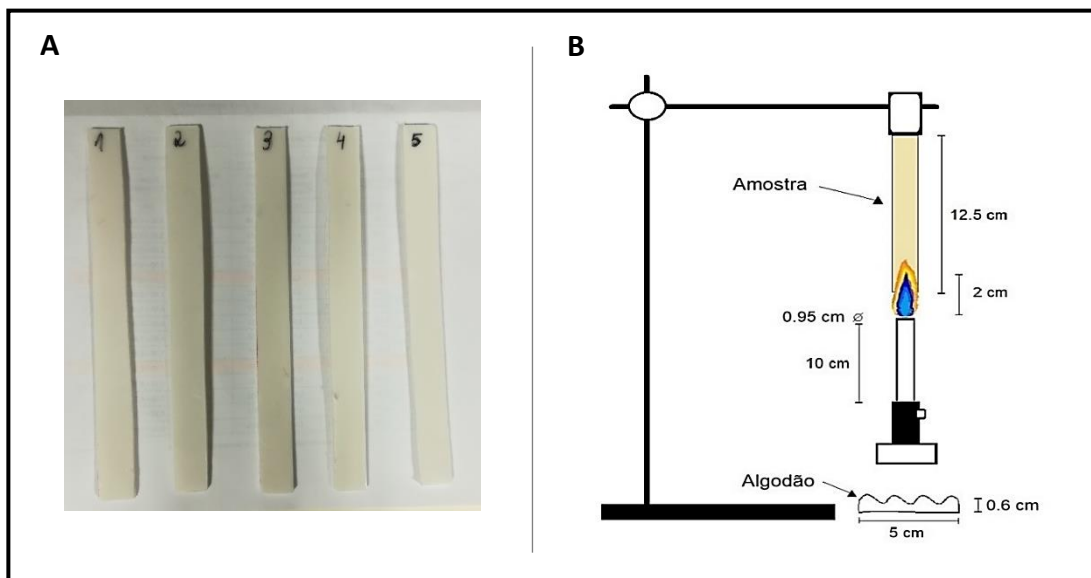


Figura 18 - A: Exemplos de amostras usadas no teste vertical de chama UL 94; B: Montagem do ensaio UL 94 chama vertical.

### 3.4.6.b) Ensaio de Índice de Oxigênio Limite (LOI)

Outro método de caracterização da eficiência de retardadores de chama e também muito utilizado por equipas de investigação é o índice de oxigênio limite (LOI - limit oxygen index) medido com um equipamento observado figura 19. Neste método é avaliado o desempenho do aditivo através da percentagem de oxigênio, existente numa atmosfera de oxigênio e azoto, que é necessária para manter a combustão contínua da amostra, variando-se o teor de oxigênio e azoto numa câmara onde o teste decore. O índice de oxigênio na atmosfera que envolve a amostra é calculado pela equação (11) seguinte [37-39].

$$LOI = \frac{100 \times [O_2]}{[N_2] + [O_2]} \% \quad (11)$$

O LOI representa a percentagem de oxigênio dentro da câmara onde o ensaio ocorre,  $[O_2]$  é a concentração molar de oxigênio dentro da câmara e  $[N_2]$  é a concentração molar de azoto nessa mesma câmara.

Não existem restrições às dimensões da amostra. Atendendo a que o ar atmosférico é constituído, aproximadamente, por 21 % de oxigênio, as amostras que carecerem de maior concentração de oxigênio serão um exemplo de retardadores de chama eficazes [7,8]. Os resultados são apresentados numa escala numérica o que facilita a comparação entre comportamentos de diferentes materiais.



*Figura 19 - Equipamento de testes LOI [40].*

Foram preparadas cinco barras com as dimensões 140x6,5x3 mm, pelo método já referido no ensaio anterior. Antes das amostras serem analisadas o equipamento foi calibrado por duas vezes: com a primeira calibração pretende-se corrigir o valor percentual de concentração de azoto no interior da câmara e com a segunda a concentração de oxigénio. Finalizada a calibração, cada barra das diversas misturas foi posicionada verticalmente dentro de uma câmara cilíndrica de altura 450 mm e de diâmetro 75 mm com uma abertura no topo e atmosfera controlada. Em seguida foram incendiadas pela abertura com um queimador específico (foi usado propano como gás combustível). Alternado a atmosfera no interior da câmara, aumentando a concentração de oxigénio existente e diminuindo a de azoto, recorrendo à equação 11 e concretizando uma série de teste foi possível estimar o limite mínimo de oxigénio (LOI) correspondente a cada amostra.

Os testes de LOI foram realizados numa associação da Coficab com a Cabopol Polymers Compounds e os ensaios seguiram a norma ISO 4589-2.



## **4. Resultados e discussão**



A eficácia do aditivo à base de fósforo na formulação do PP é um factor relevante na escolha do aditivo. No entanto existem outros factores ou propriedades igualmente importantes, quer de natureza física ou química, que definem a conformidade da formulação para ser processada e aplicada em revestimento de fios e cabos, como por exemplo a sua densidade, cor, comportamento térmico e comportamento mecânico.

Na presente secção apresentam-se os resultados da caracterização física e química das várias formulações contendo os aditivos seleccionados, bem como a sua análise e discussão comparativa.

## 4.1. Características do PP e do PPA

### 4.1.1. Cor e densidade do PPA

O PPA (PP aditivado com os vários aditivos usados na COFICAB) é um material pronto a usar. Na figura 20 apresenta-se uma fotografia de uma placa PPA preparada no contexto do presente trabalho e que apresenta um tom ligeiramente amarelado, um pouco diferente do tom esbranquiçado da placa de PP apresentada ao lado, na fotografia da figura 20 B. A adição de aditivos ao PP justifica esta ligeira alteração de cor do PP base. O tom ligeiramente amarelado é no entanto um tom que se pigmenta sem dificuldade para produzir as cores dos produtos comercializados pela COFICAB, sendo por isso fácil de colorir.

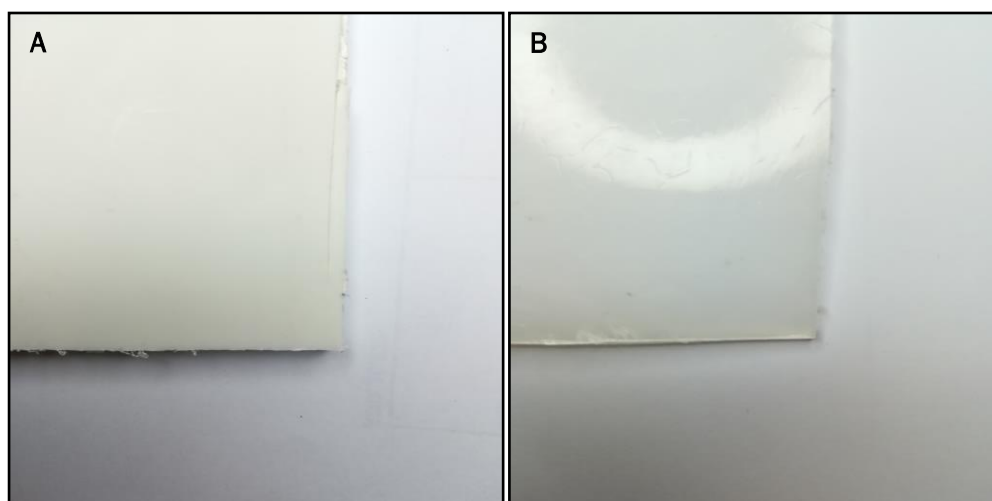


Figura 20 - Fotografias das placas das formulações PPA (A) e PP (B).

Na tabela 4 apresentam-se os resultados obtidos na avaliação da densidade do PPA. O valor médio obtido é de 1,26 g/cm<sup>3</sup>. Este valor é superior ao valor medido para o PP, cerca de 0,92 g/cm<sup>3</sup>, valor este que está em linha com os dados do fornecedor (0,95 g/cm<sup>3</sup>). A adição de aditivos explica o aumento da densidade do PPA relativamente ao PP.

Tabela 4 – Valores de densidade de amostras de PP e PPA.

Material	Densidade g/cm <sup>3</sup>	Densidade média g/cm <sup>3</sup>
PP	0,920	0,92
	0,918	
	0,921	
PPA	1,260	1,26
	1,255	
	1,255	

#### 4.1.2. PP e PPA: microestrutura e mapeamento químico por SEM/EDS

O PP, polímero base das formulações abordadas neste estudo, é um material amorfo ou semi-cristalino, com taxa de cristalização muito baixa. Na figura 21-A apresenta-se a microestrutura de uma amostra de PP puro, numa escala micrométrica. Observa-se uma matriz relativamente uniforme, sem alterações de textura relevantes. Nas figuras 21-B e C, apresentam-se o mapeamento de elementos químicos na região delimitada pelo retângulo laranja (figura 21-B) e a sua quantificação por EDS (figura 21-C) na região definida pelo círculo amarelo na figura 21-A. Na figura 21-B é notória a existência de regiões com falha de mapeamento químico, o que se atribui às variações de relevo associadas ao facto de se tratar de uma superfície de fratura, preparada pelo modo descrito na secção 3.4.1. De acordo com a figura 21-C, regista-se apenas a existência do elemento carbono, dado que o hidrogénio é um elemento com massa atómica reduzida, invisível ao detector do microscópico.

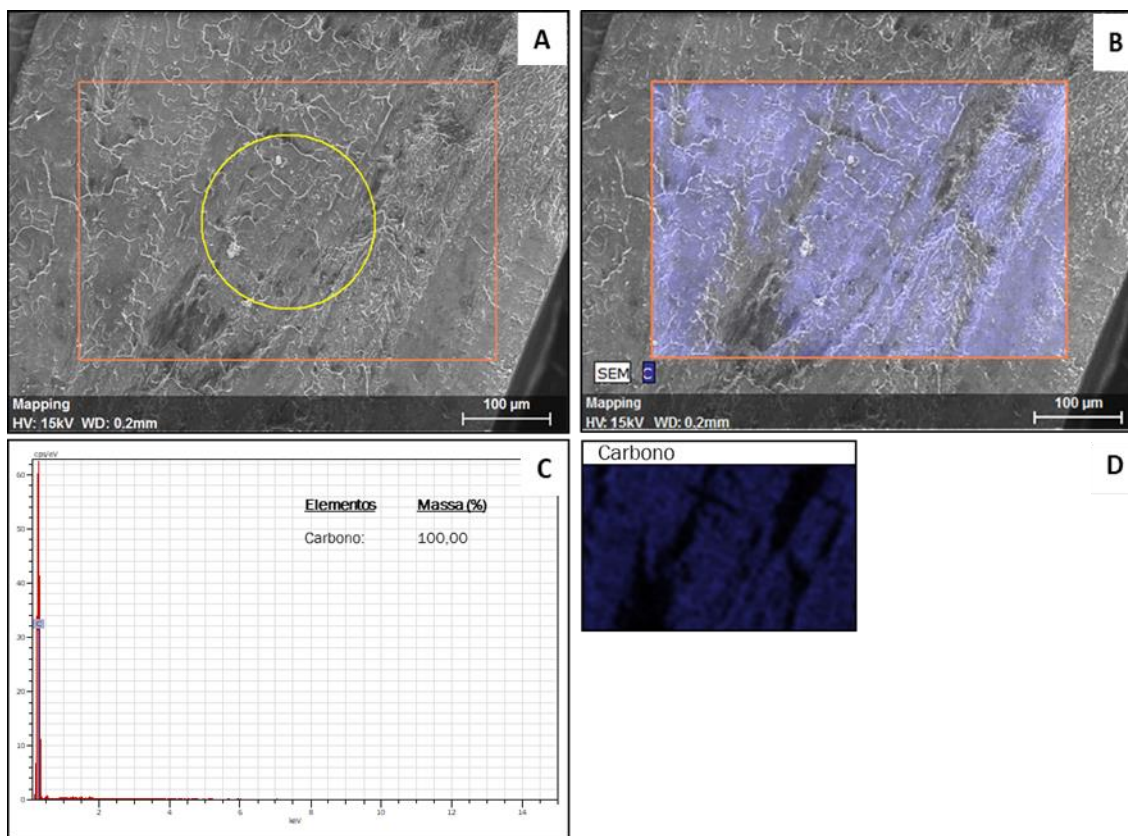


Figura 21 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PP.

Na figura 22 apresenta-se a análise microestrutural por SEM e o mapeamento químico para a amostra PPA. A microestrutura observada na figura 22-A pouco difere da amostra anterior (figura 21-A): uma matriz sem “acidentes” microestruturais, sem grãos de aditivos visíveis e com algumas zonas *escuras*, em consequência da superfície irregular. No entanto, na figura 22-B, C e D, registam-se mais do que um elemento químico: carbono, oxigénio e magnésio são os três elementos detectados, com as percentagens de 52,6 %, 33,5 % e 13,9 %, respetivamente. Na figura 22-C é possível detectar pequenos picos (não identificados) que denotam a existência de outros elementos em quantidades muito reduzidas. A figura 22-D evidencia também que os elementos carbono, oxigénio e magnésio se encontram uniformemente dispersos por toda a região da amostra analisada.

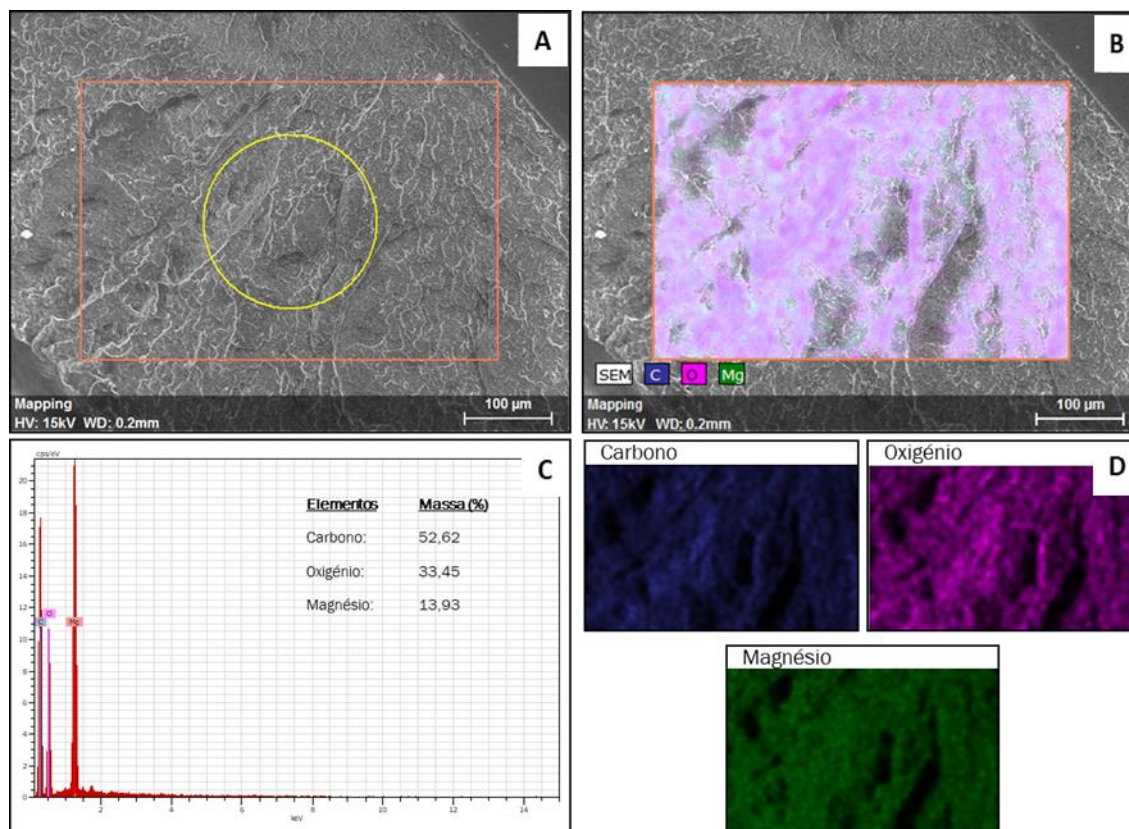


Figura 22 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPA.

Estes resultados indicam assim a existência de aditivos portadores de oxigênio e magnésio, uniformemente distribuídos e dispersos na matriz de PP, sem que, na escala de análise usada, se detectasse a presença de qualquer partícula.

#### 4.1.3. PP e PPA: Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR)

Na figura 23 comparam-se os espectros de FTIR de várias regiões de uma amostra de PP. Os espectros são todos muito semelhantes, o que indica tratar-se de uma amostra muito homogênea. Registam-se picos a  $1376\text{ cm}^{-1}$  (vibração em modo tesoura,  $-\text{CH}_3$ ),  $1458\text{ cm}^{-1}$  (vibração em modo tesoura,  $-\text{CH}_2-$ ),  $2839\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico,  $-\text{CH}_2-$ ),  $2919\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico,  $-\text{CH}_3$ ) e  $2948\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico,  $-\text{CH}_3$ ), todos eles associados a ligações químicas características de moléculas do PP [44,45].

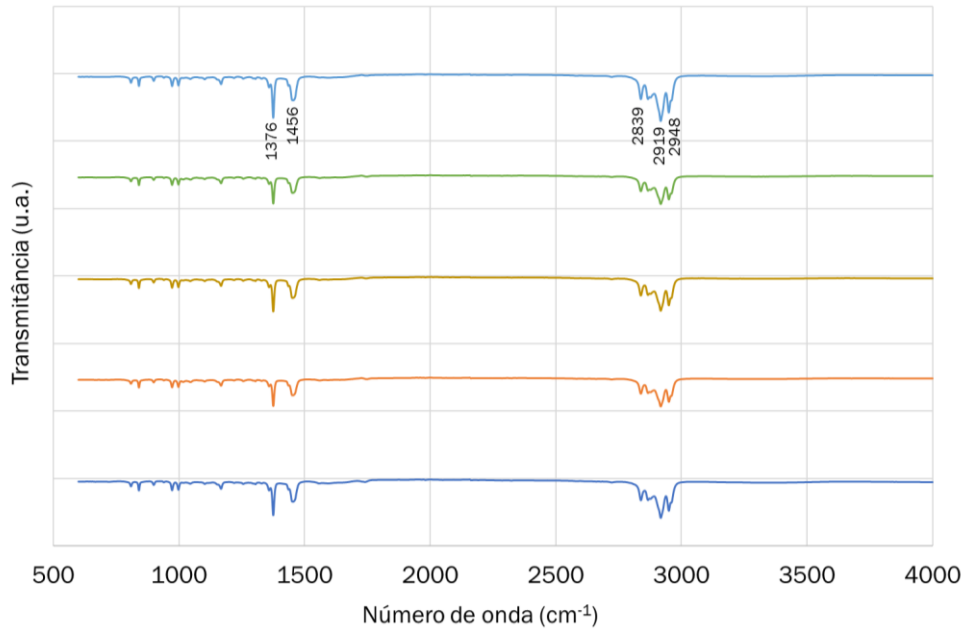


Figura 23 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PP.

Na figura 24 está representado o espectro FTIR de várias regiões de uma amostra de PPA. Tal como no caso anterior, a semelhança entre os espectros é assinalável, pelo que se conclui tratar-se de uma amostra com elevada homogeneidade química. Por razões de confidencialidade, não se apresenta a análise e identificação dos picos do espectro.

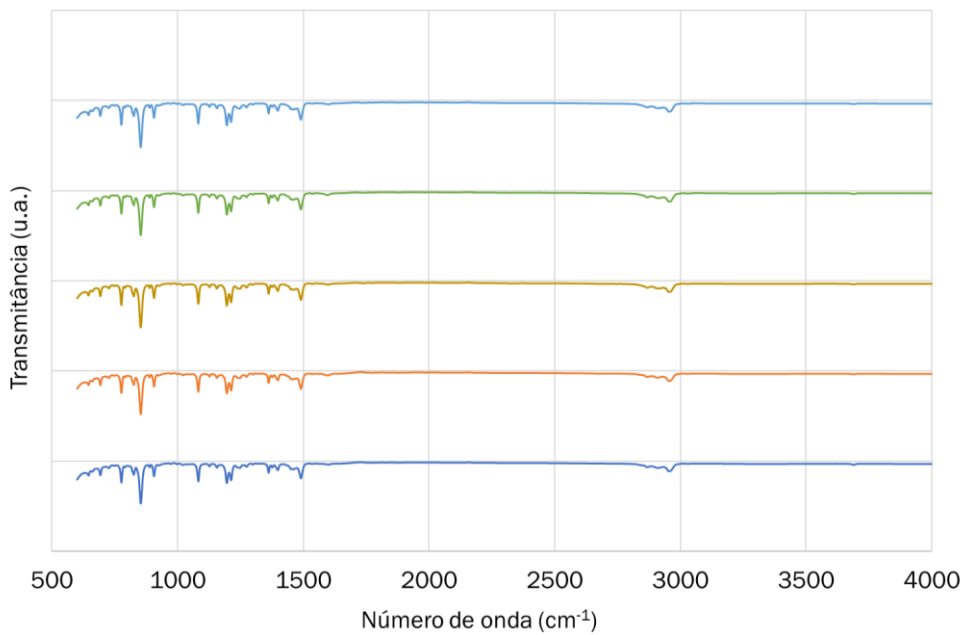


Figura 24 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPA.

#### 4.1.4. PP e PPA: Comportamento térmico

O comportamento térmico do polímero constitui uma informação essencial para o processo de extrusão. A temperatura de fusão tem de ser levada em linha de conta durante a extrusão do isolamento do fio condutor. Na extrusão o material deve estar adequadamente fluido. Uma viscosidade excessivamente elevada, devido a uma temperatura de extrusão inferior à apropriada, provocará uma pressão excessiva no parafuso; no caso oposto, uma temperatura excessiva resultará em perda de conformação à saída do material da cabeça da extrusora. A temperatura ideal situa-se na proximidade da temperatura de fusão. Neste contexto foram os comportamentos térmicos das várias formulações pela técnica DSC.

Nas figuras 25 e 26 apresentam-se as análises DSC do PP e do PPA, respetivamente. Estes resultados serão usados como referência na análise dos comportamentos das formulações PPB e PPC, que serão apresentados posteriormente.

No caso do PP (figura 25), o DSC foi conduzido de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ainda assim a temperatura de transição vítrea, em geral próxima dos  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , não foi detectada. Com o aumento da temperatura até cerca de  $148,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  o polímero não sofre alterações relevantes. É a partir dessa temperatura que se evidencia um pico endotérmico, com um máximo a  $169,8^{\circ}\text{C}$ , que correspondendo a uma transformação em que o polímero absorve uma grande quantidade de energia ( $76,05\text{ MJ/mg}$ ). Este pico corresponde à fusão do PP. O posterior aumento da temperatura até cerca dos  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  não se faz acompanhar de qualquer acidente térmico pelo que se conclui que nesta gama de temperaturas, a estrutura química do polímero não se altera significativamente.

A análise térmica do PPA foi realizada no intervalo de temperaturas de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , apresentando-se na figura 26 a respetiva curva DSC. Observa-se um fenómeno endotérmico entre os  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , após o que, e até cerca de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  a curva se mantém sem acidentes significativos. A essa temperatura regista-se o início de um fenómeno endotérmico cujo máximo ocorre a cerca de  $171,8^{\circ}\text{C}$ . Detecta-se também um segundo acidente endotérmico a cerca de  $177^{\circ}\text{C}$  (*“pequeno ombro” após o máximo da curva*) após o que, e até ao fim do ensaio, a curva DSC volta a estabilizar. O fenómeno endotérmico mais intenso é atribuído à fusão do polímero e o *“pequeno ombro”* está associado à estrutura do polímero, i.e. como já referido este é um copolímero pelo que a sua fusão não será totalmente homogênea como no caso de um homopolímero. Comparada com o polímero PP, a formulação PPA funde a uma

temperatura ligeiramente superior, o que indica que a presença dos aditivos aumenta a temperatura de fusão do polímero.

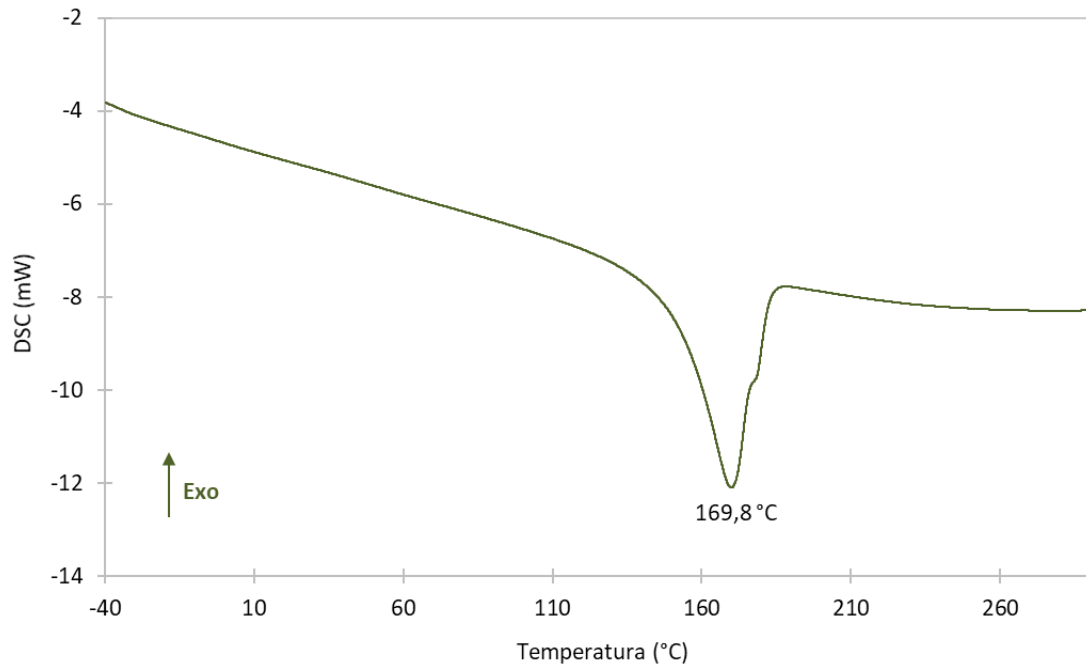


Figura 25 - Análise DSC a uma amostra de PP.

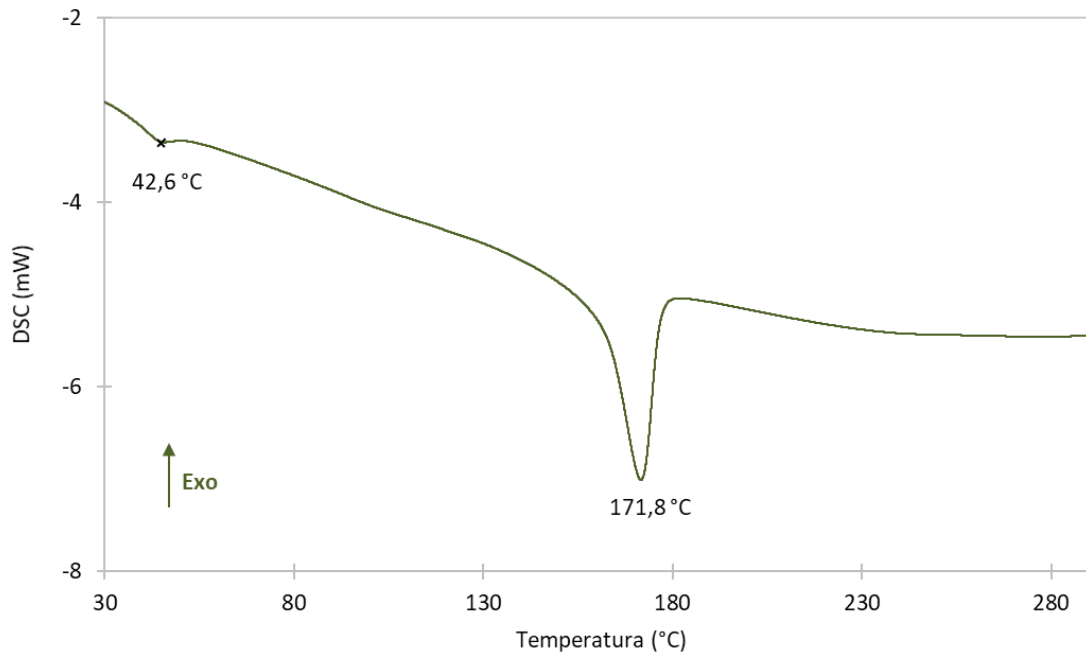


Figura 26 - Análise DSC a uma amostra de PPA

#### 4.1.5. PP e PPA: Comportamento mecânico

A indústria automóvel usa critérios muito exigentes na avaliação dos seus produtos (neste caso fios e cabos), designadamente no que se refere às propriedades mecânicas dos mesmos para as quais estabelece parâmetros estreitíssimos. Um dos requisitos a observar é que a sua deformação, após a tensão de rutura, ultrapasse o valor de 300 %. É por essa razão que a adição de aditivos, neste caso o plasticizante, é tão importante.

As resistências mecânicas do PP e do PPA são apresentadas na tabela 5, onde estão registados os resultados das medições de 5 provetes, o desvio padrão, e o valor médio. A amostra de PP apresenta um valor médio de 7,86 %, muito abaixo dos 300 % referidos. O PPA, tal como esperado, sendo um revestimento de fio já no mercado, ultrapassa o valor estabelecido que já por si é elevado, atingindo um valor próximo de 512 %.

Tabela 5 – Comportamento mecânico de amostras de PP e de PPA em ensaios de tensão-deformação: valores da deformação (alongamento) na rutura.

PP		PPA	
Provete	Deformação (%)	Provete	Deformação (%)
1	3,49	1	520,10
2	4,54	2	511,26
3	6,9	3	514,00
4	7,78	4	510,34
5	16,58	5	503,12
<b>Média</b>	<b>7,86</b>	<b>Média</b>	<b>511,76</b>
<b>Desvio médio</b>	<b>± 3,5</b>	<b>Desvio médio</b>	<b>± 4,2</b>

#### 4.1.6. PP e PPA: Resistência antichama

A eficácia dos aditivos foi avaliada pelos ensaios chama vertical e LOI. Os seus resultados estão registados na tabela 6. O PP e o PPA foram ambos testados para serem usados como termo de comparação na avaliação dos materiais aditivados. A tabela 6 mostra que o PP, tal como referido na literatura, apresenta valores no teste de chama vertical que se situam fora da escala definida pela UL94, ou seja são materiais sem resistência ao fogo; no que se refere ao LOI, a sua percentagem de oxigénio limite situa-se abaixo da percentagem de oxigénio em condições ambientais normais, com um valor igual a 20 %. [42, 43]. Embora os



valores de LOI do PP possam variar, dependendo do fornecedor, estes rondam os 17 % em várias referências bibliográficas [43].

Os resultados do PPA no teste de chama vertical foram equivalentes aos registados para o PP. No entanto, durante o ensaio, o PPA extingue a chama após um período de tempo superior a 60 segundos. O PPA regista uma pequena superioridade no teste LOI relativamente ao PP puro, classificando-se assim nos 23 %.

*Tabela 6 - Resultados dos ensaios de Chama vertical e LOI efectuados com amostras de PP e PPA.*

Amostra	Chama vertical (UL94)	LOI (%)
PP	--- (1)	20
PPA	--- (2)	23

(1) Os valores não se encontram dentro dos parâmetros de avaliação definidos pela técnica. A extinção da chama não ocorreu; (2) Os valores não se encontram dentro dos parâmetros de avaliação definidos pela técnica. Os tempos de extinção da chama situaram-se acima da média de 30 segundos.

## 4.2. PPB

### 4.2.1. Efeito do aditivo RC-B na cor e densidade do PPB

A formulação PPB que corresponde ao PP aditivado com o RC-B (polifosfato de amônio, melamina e pentaeritritol) apresenta uma coloração amarelada tal como se documenta na figura 20, para as várias amostras preparadas com diferentes teores de aditivo. Observa-se também que o aumento da concentração de aditivo intensifica a cor, embora de forma pouco significativa. A cor da formulação base é um parâmetro a ter em consideração na definição do teor de corante necessário para se atingir a cor final pretendida. Neste caso, a alteração de cor não é muito significativa o que sugere que este tipo de aditivo não deve colocar constrangimentos em matéria de seleção de cores.

Na tabela 7 apresentam-se os valores das densidades das formulações PPB para os vários teores de aditivo estudados, isto é, por ordem crescente de concentração de aditivo, tem-se: 0,95 g/cm<sup>3</sup>, 0,83 g/cm<sup>3</sup> e 1,01 g/cm<sup>3</sup>. Para a formulação com 15 % de aditivo a densidade pouco difere da determinada para o PP (0,92 g/cm<sup>3</sup>). A densidade diminui quando se aumenta em 5 % a concentração de aditivo: a densidade da formulação PPB20 é de 0,83 g/cm<sup>3</sup>, valor este muito próximo da densidade do etanol. Quando são adicionados mais 5 % de aditivo, o valor de densidade sobe para 1,01 g/cm<sup>3</sup>, ultrapassando apenas ligeiramente a densidade pretendida, 1 g/cm<sup>3</sup>. A evolução da densidade das amostras de PPB com o teor do aditivo apresenta assim um comportamento não linear. A observação das amostras permitiu constatar a presença de algumas bolhas no seu interior, cuja formação poderá ter ocorrido no processamento e/ou conformação do material, particularidade esta que poderá explicar a não linearidade dos resultados observados.

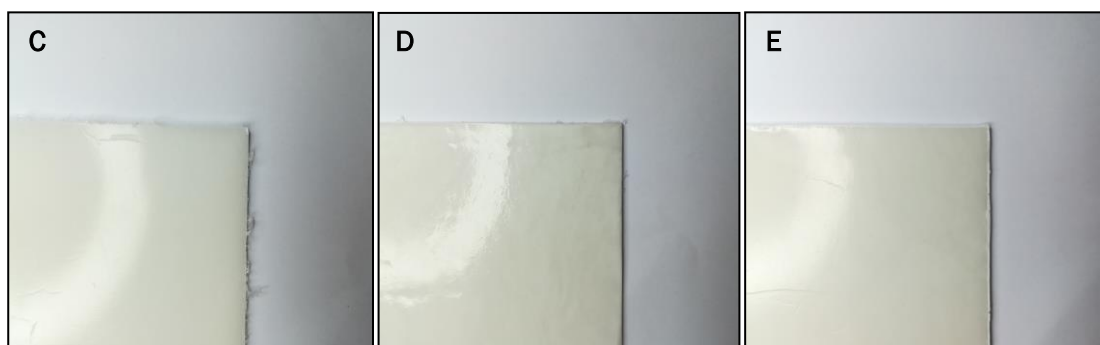


Figura 27 - Fotografias de amostras (placas) das formulações PPB15 (C), PPB20 (D) e PPB25 (E).

As densidades medidas no grupo de amostras PPB situam-se claramente abaixo de 1,25 g/cm<sup>3</sup>, valor correspondentes à densidade da formulação PPA. A baixa densidade da formulação PPB permite que exista uma margem para adições de outros aditivos, antes de se atingir a densidade do composto PPA.

Tabela 7 - Valores de densidade de amostras da formulação PPB com diferentes teores de aditivo RC-B.

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade média (g/cm <sup>3</sup> )
PPB15	0,951	0,95
	0,961	
	0,935	
PPB20	0,846	0,83
	0,830	
	0,810	
PPB25	1,007	1,01
	1,013	
	1,014	

#### 4.2.2. PPB: microestrutura e mapeamento químico por SEM/EDS

Nas figuras 28 a 30 apresentam-se os resultados da análise microestrutural e mapeamento químico das amostras da formulação PPB com diferentes teores de aditivo, 15 a 25 % respetivamente. A figura 28-A apresenta a microestrutura do PPB15. Observa-se uma matriz um pouco irregular, onde se detectam pequenas partículas distribuídas com tamanhos inferiores a 50 µm e algumas variações de relevo, associadas ao modo de preparação da amostra, já referida e descrita na secção 3.4.1. Nas figura 28-B e C apresentam-se o mapeamento conjunto de elementos e o espectro EDS correspondentes à mesma superfície já caracterizada na figura 28 A. O mapeamento por elementos apresenta-se na figura 28 D. No mapeamento (figura 28 B) são detectadas algumas falhas que se devem à irregularidade da superfície da amostra. O mapeamento químico detecta os elementos carbono (roxo), oxigénio (rosa), fósforo (verde) e zircónio (vermelho). O carbono é predominante em toda a matriz (figura 28 B e D), apresentando-se com uma percentagem mássica de 88,49 % (figura 28 C), o que é expectável numa matriz de PP. O oxigénio, com 10,32 % e o fósforo, com 1,01 %, com uma distribuição semelhante na superfície da amostra (figura 28 D) estão associados ao

aditivo fosfatado. As múltiplas regiões assinaladas a cor *alaranjada*, resultam da combinação do verde (fósforo) e rosa (oxigênio) e eventualmente do vermelho (zircônio, com teor muito reduzido) (figura 28 B), e refletem a distribuição do aditivo na matriz. É possível correlacionar o posicionamento destas regiões com o posicionamento de partículas na figura 28 A. Confirma-se assim que os pequenos grãos observados na microestrutura (SEM) são grãos do aditivo. O zircônio é detectado com uma percentagem muito reduzida. A literatura refere a utilidade do zircônio num composto retardador de fósforo. O fosfato de zircônio,  $Zr(HPO_4)_2$ , é um ácido com elevada estabilidade térmica e química. Este composto tem diferentes fases cristalinas, sendo a estrutura alfa a aplicada como retardador de chama. Wang, D. et al. estudaram o efeito da adição do nanocompósito fosfato de zircônio numa matriz de politeraftalato de etileno (PET) para melhorar a ação de comportamento antichama do polímero e seu retardador de chama. Verificaram que a adição de 1 % do fosfato de zircônio eleva um nível na chama vertical, para V-O e o LOI de 30,8 % para 32,6 %. [47]

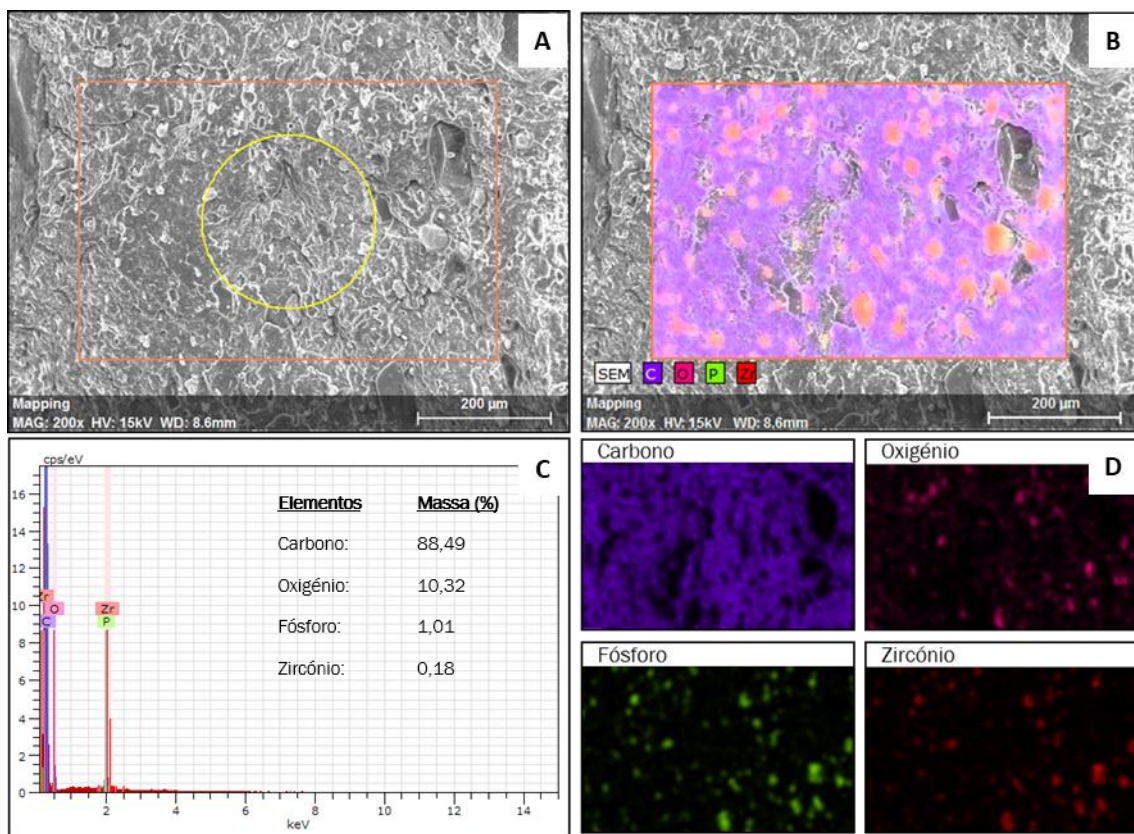


Figura 28 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPB15.

A microestrutura da formulação PPB20 na figura 29 não difere da microestrutura do PPB15. As imagens são muito semelhantes mas, contudo, as quantidades de elementos diferem, sendo que na formulação PPB20 a percentagem massica de carbono reduz de 88,49 % para 83,24 % e o oposto ocorre nos restantes elementos químicos. O oxigénio passa de 10,32 % para 14,22 %, o fósforo de 1,01 % para 2,31 % e o zircónio de 0,18 % para 0,23 %. A variação dos teores dos elementos referentes ao aditivo condizem com o aumento da sua concentração. Ainda dentro do mesmo contexto, é possível observar na figura 29 D (mapeamento dos elementos fósforo, oxigénio e zircónio) que a densidade de pontos correspondentes aos grãos do aditivo, é superior à observada na imagem correspondente da figura 28, ainda que haja alguma falta de informação devido ao relevo da superfície da amostra.

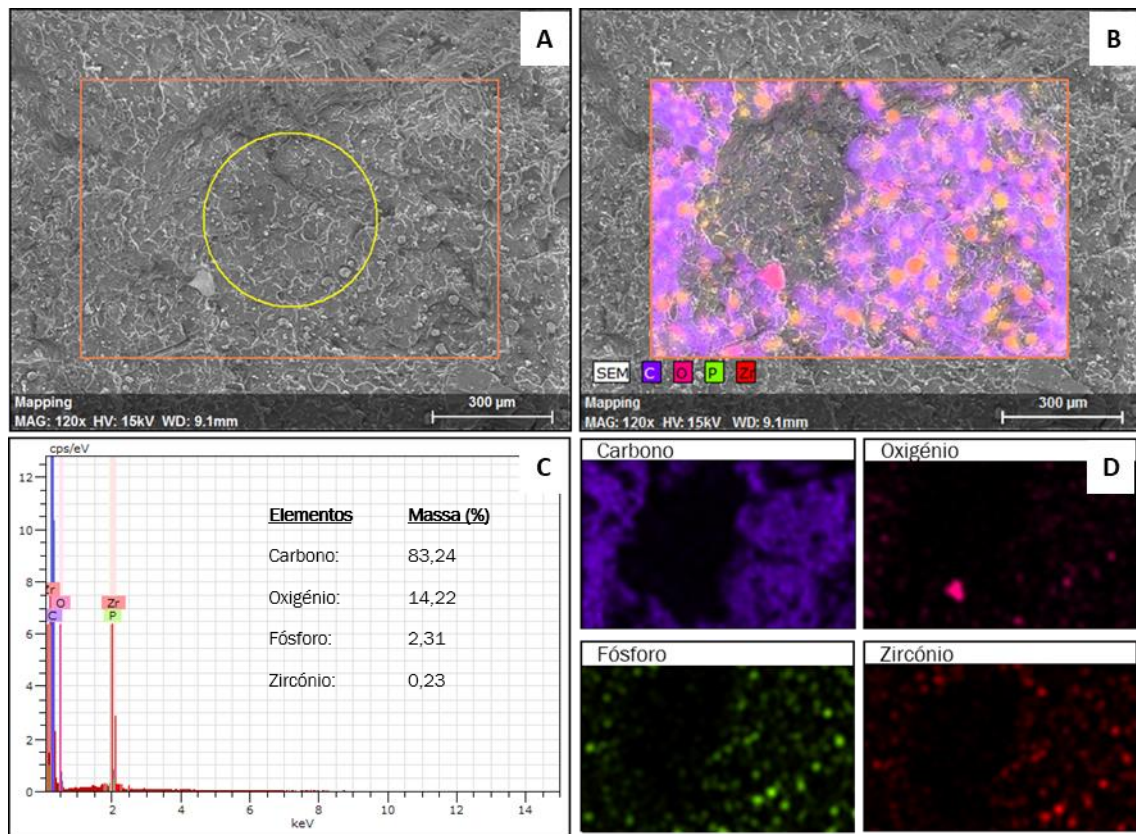


Figura 29 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPB20.

Os resultados da análise morfológica e do mapeamento químico ao PPB25 estão representados na figura 30. Os resultados são semelhantes aos das amostras anteriores, com

exceção dos teores dos elementos químicos presentes na amostra. Nesta amostra foram detectadas quantidades de oxigênio, fósforo e zircônio situadas entre os valores correspondentes a PPB15 e a PPB20, quando seria de esperar quantidades superiores. Ainda assim, na figura 30 D, a densidade de pontos nos mapeamentos dos elementos oxigênio, fósforo e zircônio é claramente maior.

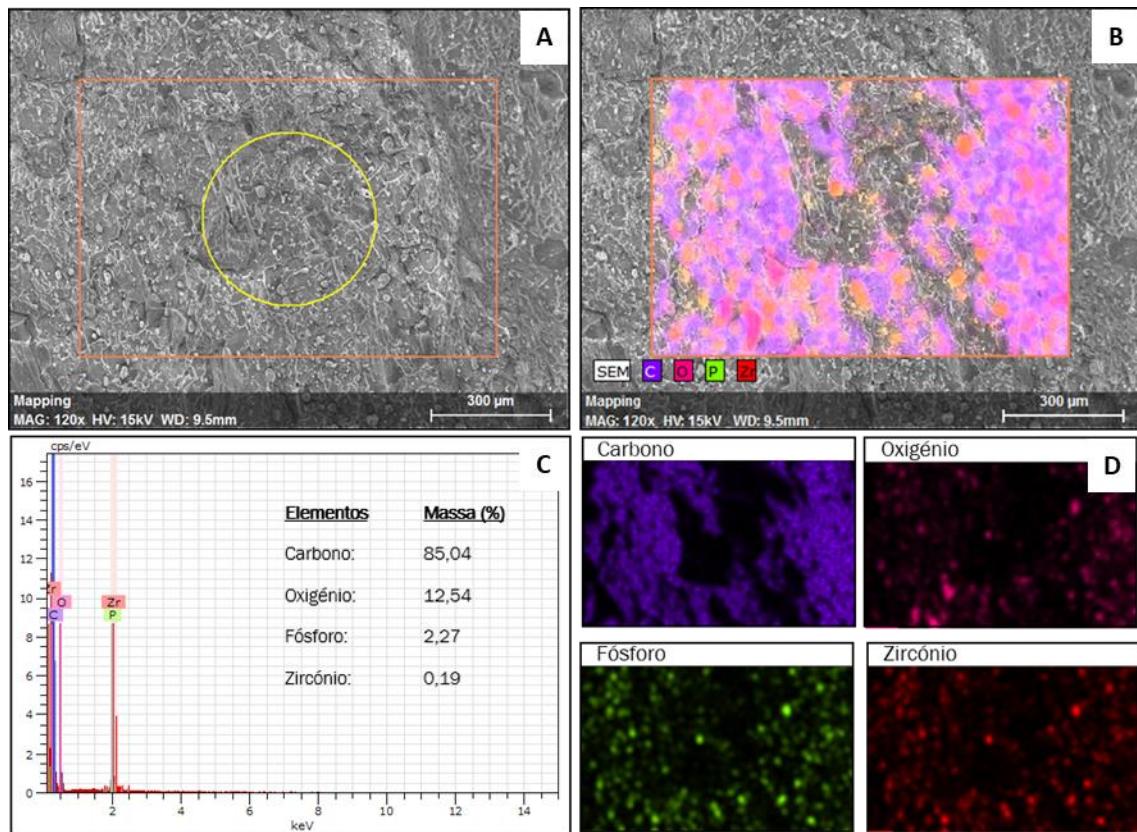


Figura 30 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPB25.

A análise SEM/EDS permitiu confirmar a existência dos aditivos RC, mostrando como estes se distribuem na matriz e revelando a não existência de aglomerados. Porém, sendo a presente análise uma amostragem da produto (placa) como um todo, e tendo-se observado que a variação dos teores dos elementos químicos detectados (representado pelo oxigênio, fósforo e zircônio, associados ao aditivo) não acompanha a correspondentes variação do teor do aditivo usado, conclui-se que existe alguma incerteza quanto à uniformidade de distribuição do aditivo pela matriz do polímero.

#### 4.2.3. PPB: Espetroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR foi realizado em várias regiões (5) de uma mesma placa. O FTIR da formulação PPB15 apresenta-se na figura 31. Observam-se picos a 1376  $\text{cm}^{-1}$  (vibração tesoura,  $-\text{CH}_3$ ), 1458  $\text{cm}^{-1}$  (tesoura,  $-\text{CH}_2-$ ), 2839  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento simétrico,  $-\text{CH}_2-$ ), 2919  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico,  $-\text{CH}_3$ ) e 2948  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico,  $-\text{CH}_3$ ), todos eles associados a ligações químicas características de moléculas do PP [44,45]. Com uma intensidade pequena também é identificado o pico a 1255  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento,  $-\text{P}=\text{O}$ ), correspondendo a uma ligação química do polifosfato de amónio.

Refira-se ainda que a intensidade dos picos de transmitância é variável: por exemplo, na curva laranja os picos são pouco acentuados ao contrário do observado na curva verde, o que pode indicar uma distribuição não uniforme de elementos ao longo da formulação.

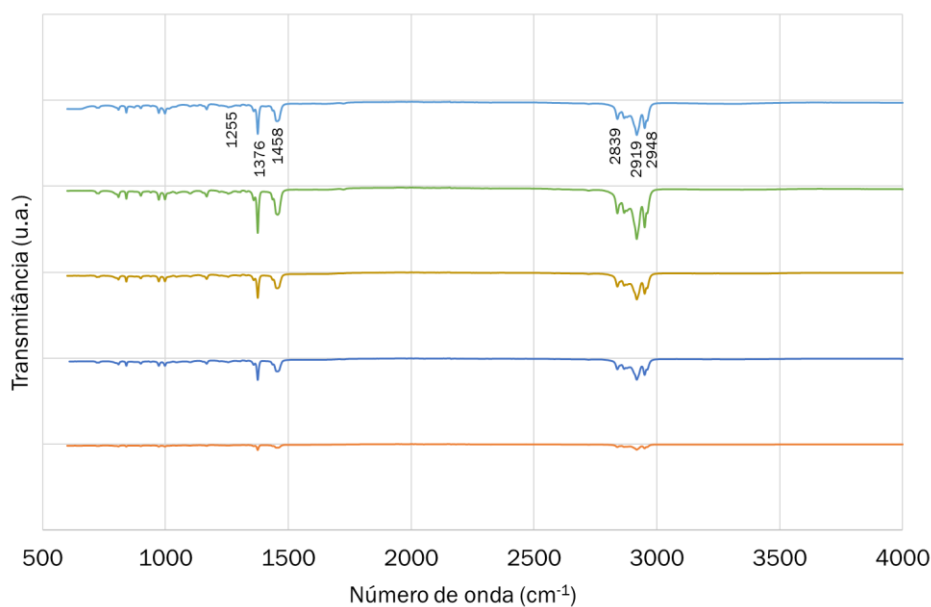


Figura 31 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPB15.

O FTIR da formulação PPB20, apresentado na figura 32, no que se refere à posição dos picos de transmitâncias, é semelhante ao correspondente à formulação PPB15. A intensidade dos picos neste caso apresenta melhor uniformidade, o que sugere uma melhor distribuição de elementos. Além dos picos já observado no espectro do PP, em gamas mais baixas de número de onda, justamente entre 800 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , destacam-se, alguns picos com muito menor intensidade: o pico correspondente à ligação dupla  $-\text{P}=\text{O}$  (1255  $\text{cm}^{-1}$ ),

detectando-se agora o pico no número de onda  $1050\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico,  $-\text{PO}_3$ ), pico este também referente ao composto polifosfato de amônio.

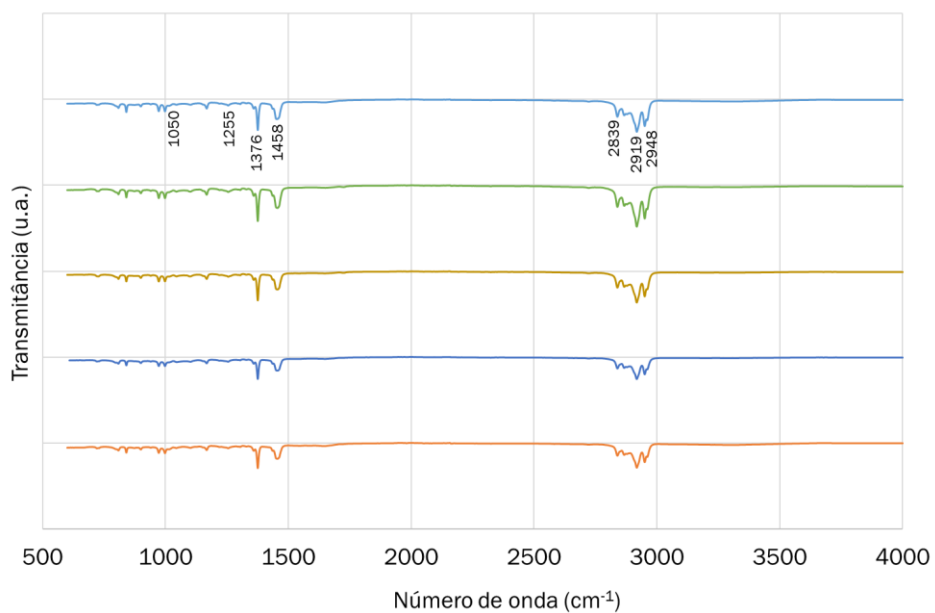


Figura 32 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPB20.

O FTIR da formulação PPB25 apresenta-se idêntico ao das formulações anteriores, PPB15 e PPB20, dado que os picos de transmitância ocorrem aos mesmos números de onda e com intensidade semelhantes (figura 33). Porém, aumentou a intensidade dos picos característicos já estudados e dos picos mais à esquerda entre os números de onda  $800$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , todos eles associados a moléculas do PP, como visível no espectro do FTIR do PP. Igualmente, os picos anteriormente identificados como pertencentes à molécula do composto polifosfato de amônio sobressaem neste espectro com maior intensidade.



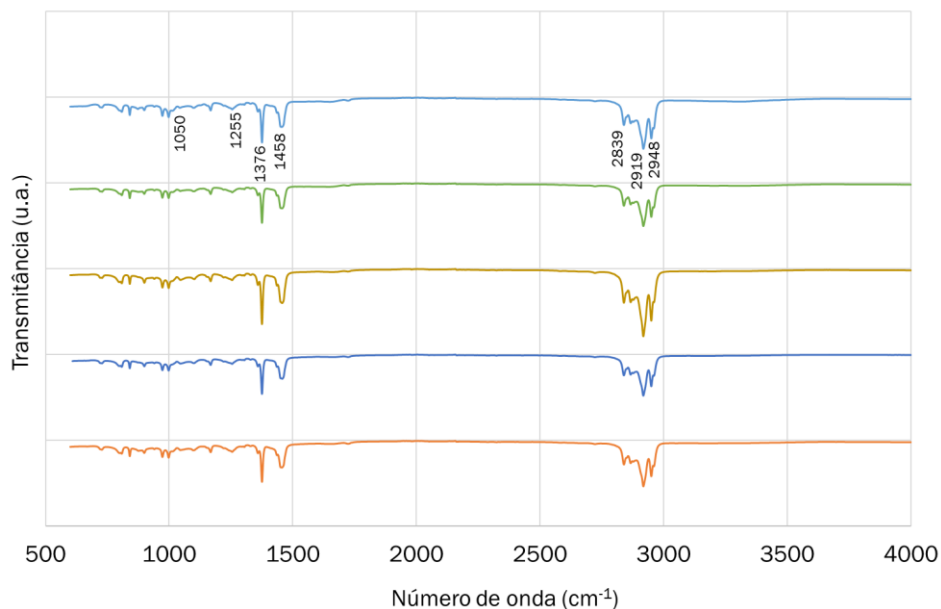


Figura 33 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPB25.

A amostra PPB15 foi a única que evidenciou variações significativas na intensidade dos picos de transmitância, de região para região da mesma amostra, o que pode indicar não uniformidade na distribuição de elementos ao longo da amostra. Relativamente aos PPB20 e PPB25 parece haver uniformidade na distribuição dos seus elementos.

#### 4.2.4. PPB: Comportamento térmico

Os resultados da caracterização do comportamento térmico da formulação PPB15 apresentam-se na figura 34. Observa-se um pico endotérmico com início a 157,0 °C, que denuncia o início da fusão do polímero, e que atinge o ponto máximo a 165,9 °C. Estas temperaturas são inferiores às registadas na formulação PPA (162,8 e 171,8 °C, respetivamente - figura 26). Este facto deve ser tido em consideração na definição das condições de temperatura de extrusão desta formulação. A curva DSC evidencia um segundo pico endotérmico com início a 187,3 °C e com um máximo a 189,3 °C. O segundo pico está relacionado com os constituintes do aditivo RC-B. Portanto, a adição de RC-B introduz um novo fenómeno endotérmico que poderá indiciar um fenómeno endotérmico associado a um dos componentes do aditivo RC-B. Sugere-se que este fenómeno esteja relacionado com a transição de fase endotérmica em estado sólido do pentaeritritol, que é reportada a 185°C [48]. O aparecimento de segundo ponto de fusão, na extrusão do material, poderia ser um

contratempo caso se situasse abaixo da temperatura de fusão do PP. Neste caso, tal não acontece, pelo este segundo pico não acarretará problemas à extrusão, mantendo-se no entanto a necessidade de controlo da temperatura atendendo ao facto de neste caso a fusão do polímero se iniciar mais cedo do que na formulação PPA.

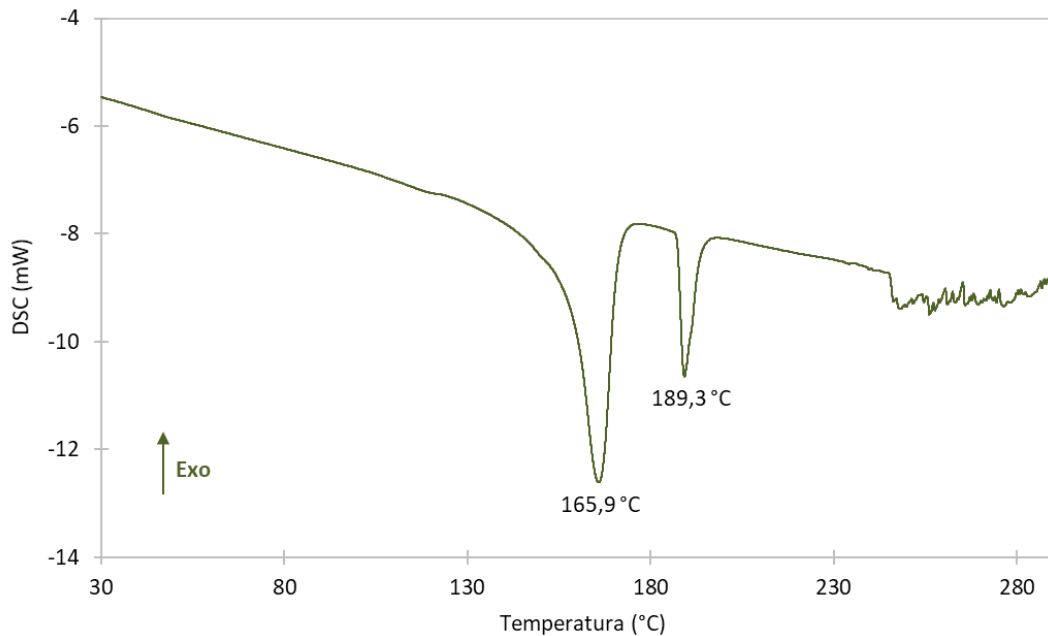


Figura 34 Análise DSC a uma amostra de PPB15.

Na figura 35 apresenta-se a curva DSC da amostra PPB20. A curva é semelhante à anterior: o primeiro pico endotérmico, com um máximo a 167,0 °C, indica a ocorrência da fusão do polímero que se inicia a cerca de 155°C. Detecta-se novamente um segundo pico endotérmico, atribuído à transição de fase de um dos componentes do aditivo, em linha com o observado no caso da amostra PPB15. As temperaturas de fusão não se alteraram significativamente com o aumento do teor de aditivo, observando-se no entanto que, no caso da amostra PPB20 e por comparação com a amostra PPB15, a intensidade do segundo pico endotérmico se aproximou da intensidade do primeiro, o que está de acordo com o facto do teor de aditivo ser superior no caso da formulação PPB20.

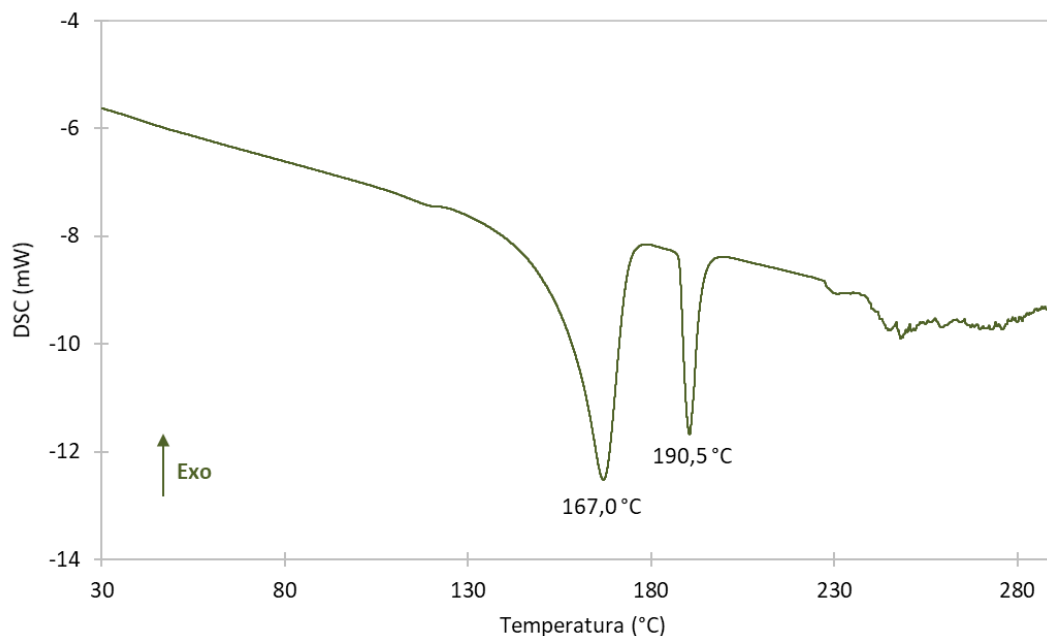


Figura 35 - Análise DSC a uma amostra de PPB20.

Na figura 36 apresenta-se o DSC da amostra PPB25. Comparando esta curva com as das formulações PPB15 e PPB20, regista-se novamente a presença dos dois picos endotérmicos (já comentados anteriormente). Por outro lado, no caso da formulação PPB25, detecta-se o “ombro endotérmico” já assinalada no caso do PP puro. Quanto ao segundo pico endotérmico, a sua intensidade (com um máximo a 190,7 °C) acentuou-se em relação à do primeiro pico, o que está em linha com o aumento do teor de aditivo.

Embora se observe que as temperaturas correspondentes ao máximo do primeiro pico endotérmico (fusão do polímero) aumentam ligeiramente e progressivamente com o aumento da concentração de aditivo, verifica-se por outro lado que o início da fusão se vai deslocando para temperaturas mais baixas à medida que se aumenta o teor do aditivo. Genericamente, as temperaturas associadas ao início da fusão do polímero são inferiores às registadas para a formulação PPA embora superiores à do PP. As temperaturas associadas ao máximo do primeiro pico endotérmico são inferiores à do PP e do PPA.

Com o intuito de aprofundar o entendimento do comportamento térmico das formulações PPB, procedeu-se neste caso à realização de uma análise térmica combinada TGA/DTA.

Os resultados obtidos apresentam-se na figura 37: a vermelho está representada a análise TDA e a azul a análise TGA. A curva TGA indica que, coincidindo com a temperatura de

fusão do polímero (168,8 °C), tem início um processo de perda de massa muito gradual que não parece significativamente alterado pelo segundo pico endotérmico, o que se coaduna com a interpretação deste segundo pico reflectir a transição de fase do pentaeritritol. Observa-se também que a perda de massa se acentua a partir de cerca de 200 °C, prolongando-se até ao fim do ensaio, e totalizando cerca de 5% a 290 °C. Sugere-se que esta perda de massa esteja associada à perda de compostos gasosos, resultantes da volatilização e/ou degradação dos componentes do aditivo, sobretudo a partir dos 230 °C (ponto de volatilização do pentaeritritol =200 °C), e à medida que nos aproximamos da temperatura de decomposição do polifosfato de amónio ( $\approx$  250 °C) . Este comportamento indica que a formulação com o aditivo RC não deve ser exposta a temperaturas superiores a 200 °C para acautelar o início da degradação do mesmo.

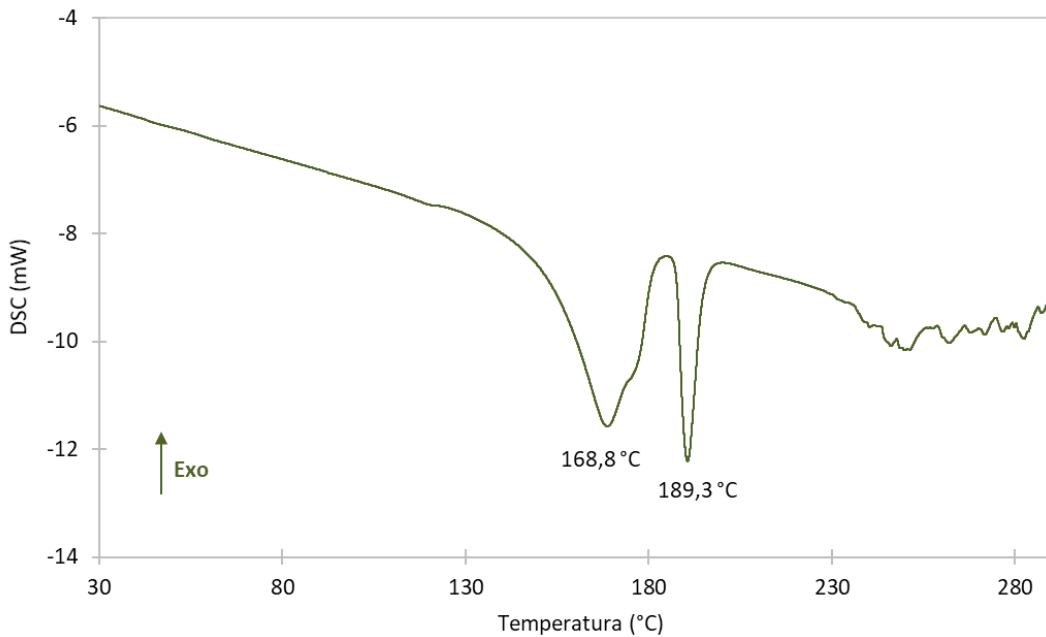


Figura 36 - Análise DSC a uma amostra de PPB25.

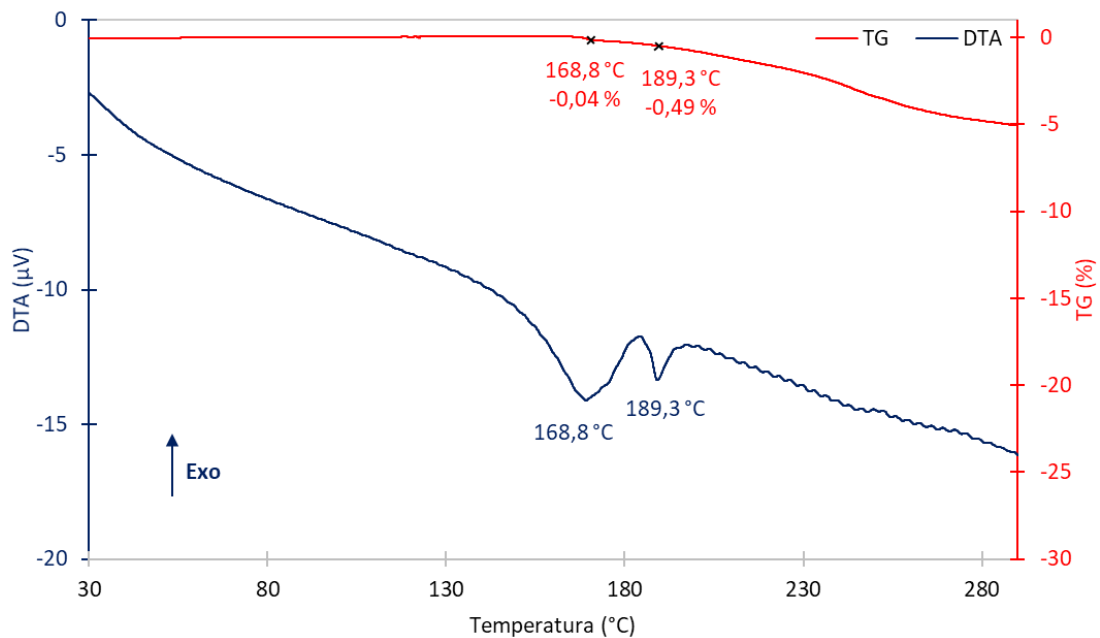


Figura 37 – Análises combinadas DTA/TGA a uma amostra de PPB25.

#### 4.2.5. PPB: Resistência mecânica

Na tabela 8 apresentam-se os resultados dos ensaios de tração deformação de amostras do grupo do RC-B. Os valores observados são relativamente baixos para polímeros. Nas formulações PPB15, PPB20 e PPB25 as deformações registadas foram de 13,2 %, 36,6 % e 59,9 %, respetivamente. O aumento da concentração do aditivo parece aumentar a capacidade do material alongar antes de quebrar.

Tabela 8 - Comportamento mecânico de amostras de PPB com diferentes teores de aditivo em ensaios de tensão-deformação: valores da deformação (alongamento) na rutura.

PPB15		PPB20		PPB25	
Provete	Deformação (%)	Provete	Deformação (%)	Provete	Deformação (%)
1	8,84	1	32,84	1	70,24
2	18,54	2	50,55	2	70,11
3	18,41	3	27,21	3	56,74
4	10,58	4	48,87	4	40,58
5	9,36	5	23,52	5	57,17
<b>Média</b>	<b>13,2</b>	<b>Média</b>	<b>36,6</b>	<b>Média</b>	<b>59,0</b>
<b>Desvio médio</b>	<b>± 4,3</b>	<b>Desvio médio</b>	<b>± 10,5</b>	<b>Desvio médio</b>	<b>± 9,0</b>

Estes resultados mecânicos embora se situem abaixo dos 300%, eles são “recuperáveis” mediante a adição de outros aditivos apropriados, capazes de melhorar este comportamento. Por outro lado é de referir que estes resultados mostram claramente que há uma tendência para o aumento do valor do alongamento na rutura do PP quando se lhe adiciona o aditivo RC-B. Esta é uma tendência contrária à referida na literatura relativamente às propriedades mecânicas dos polipropilenos quando a estes são adicionados retardadores de chama à base de fósforo ou de sistemas de intumescência, dado que a tendência reportada é a redução das propriedades mecânicas como deformação ou elasticidade. [10-12,17]

#### **4.2.6. PPB: Testes antichama**

Os resultados dos ensaios antichama às amostras da formulação PPB estão apresentados na tabela 9. Neste ensaio a propagação do fogo durante a combustão foi notoriamente lenta. As amostras de PPB foram fotografadas antes e após o ensaio de chama vertical tal como se ilustra na figura 38. A imagem A é um exemplar de uma das amostras antes do ensaio, as imagens B, C e D correspondem aos provetes PPB15, PPB20 e PPB25, respetivamente, após o ensaio de chama vertical. O dano causado pela combustão é bem visível nas amostras e após tempos iguais de chama aplicada a cada uma das amostras, são perceptíveis os casos em que o aditivo é mais efetivo. Registam-se danos maiores nas amostras com menor concentração de aditivo. Além dos danos sofridos repare-se que existem zonas escuras nas amostras. De acordo com o mecanismo de actuação do retardador de chama (sistema de intumescência) era esperado o aparecimento da camada escura, correspondente a matéria carbonizada, que é o principal agente ignífugo do material [51]. As zonas escuras na amostra apresentam-se no entanto em extensão reduzida.

O composto PPB15 apresenta os resultados de combustibilidade mais baixos no contexto do grupo PPB. A extinção de fogo acontece após 30 segundos na chama vertical e tem apenas 21 % de índice de oxigénio limite, sensivelmente igual ao valor do teor de oxigénio existente na atmosfera em condições normais. O PPB20 registou resultados semelhantes ao PPB15, superiores apenas em 1% no LOI, com o total de 22 %, embora no teste de chama vertical o material ardesse além dos 60 segundos, tempo superior ao definido pela norma. A formulação PPB25 no ensaio chama foi a única neste grupo que conseguiu extinguir o fogo em menos de 30 segundos, sem qualquer gota de material fundido no algodão. Esta formulação obteve também o melhor resultado no teste LOI, atingindo o valor de 23% de índice de oxigénio limite: o composto autoextingue-se na chama vertical e a percentagem de

oxigénio limite na câmara do equipamento registada é superior ao valor em atmosfera normal. Por ordem decrescente de eficácia, tem-se assim: PPB25, PPB15 e PPB20 (porque ardeu muito para além do tempo definido pela norma).

*Tabela 9 - Resultados dos ensaios de Chama vertical e LOI efectuados com amostras de PPB com diferentes teores de aditivo.*

Amostra	Chama vertical (UL94)	LOI (%)
PPB15	--- (2)	21
PPB20	--- (2)	22
PPB25	V-1	23

(2) Valores não se encontram dentro dos parâmetros de avaliação da técnica. Os tempos de extinção da chama excederam 30 segundos.

Li, B. e Xu, M. num estudo de um sistema de intumescência adicionado a PP, avaliaram o efeito de polifosfato de amónio e de um agente que permitisse a formação de uma camada reticulada. Este agente este era constituído por cloreto cianúrico, etanolamina, etilenodiamina e hidróxido de sódio. O estudo incidiu também nas proporções entre o polifosfato de amónio e o agente, concluindo-se que a proporção mais eficiente era 2:1, respetivamente. A concentração do sistema de intumescência usada no PP foi de 24 % (em peso) acrescida de 1 % de zeólito 4A (aluminossilicato cuja estrutura é descrita por combinação de tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>). Esta formulação auferiu a classificação V-0 no teste de chama vertical e a de 36,4 % no LOI. Noutra formulação cuja a percentagem de aditivo foi de 27 %, com 1 % de aluminossilicato, os valores atingidos nos mesmos testes variaram pouco, ou seja, obteve-se V-0 e 37,9 % [44]. Numa revisão de trabalhos da autoria de Bourbigot, S. et al, sobre retardadores de chama à base de sistemas de intumescência, são analisadas as eficácias de um retardador composto por polifosfato de amónio e pentaeritritol, numa proporção de 3:1, respetivamente, quando adicionado a PP (num teor de 30 % em peso). No teste de chama vertical, a formulação foi qualificada com V-0 e no LOI obteve o valor de 32 %. Neste trabalho aborda-se também a adição de diferentes zeólitos em variadas matrizes poliméricas, concluindo-se que a adição do zeólito favorece a eficácia dos aditivos [49]. Embora nestes estudos os resultados reportados sejam em geral superiores aos registados com a formulação PPB, deve ressaltar-se que no presente estudo o teor de aditivo não foi além dos 25%, e não foi usado qualquer zeólito.

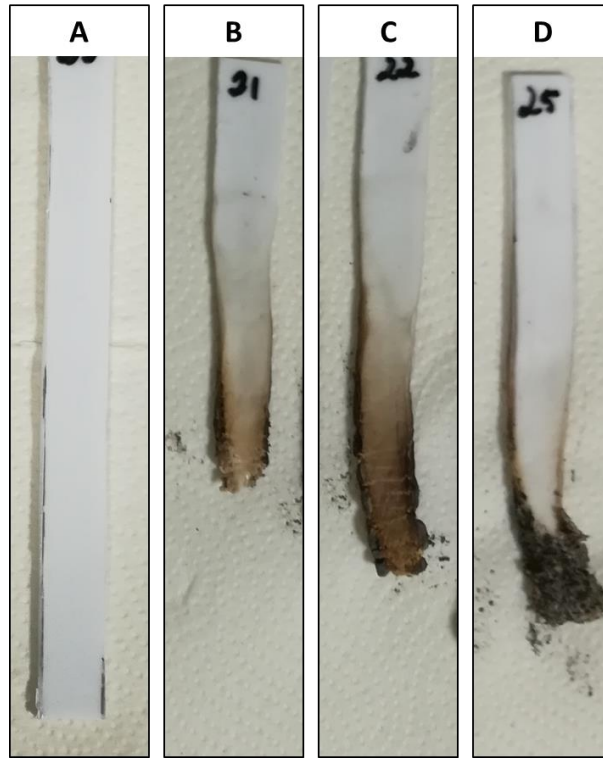


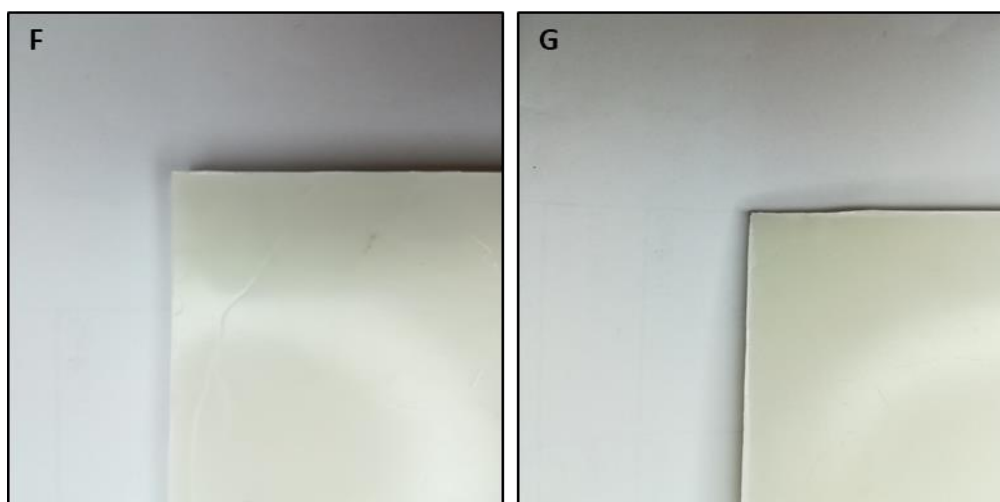
Figura 38 – Amostras da formulação PPB, fotografadas antes e após os ensaios de combustão UL94 chama vertical.



## 4.3. PPC

### 4.3.1. Efeito do aditivo RC-C na cor e densidade do PPC

A formulação PPC que corresponde ao PP aditivado com o aditivo RC-C (fosfato de amónio e cianurato de melamina) apresenta uma coloração amarelada tal como se documenta na figura 39, para as duas amostras preparadas com os aditivos RC-C1 e RC-C2. Observa-se também que o tom de cor é idêntico em todas as placas aditivadas PPA, PPB e PPC. Se em matéria de coloração a única restrição for a cor de base das amostras, existe uma enorme possibilidade de que o teor de corante necessário para se atingir a cor final pretendida seja equivalente para todas estas formulações, o que sugere que os aditivos RC-B e RC-C não coloquem constrangimentos em matéria de seleção de cores.



*Figura 39 – Fotografias das placas das formulações PPC1 (A) e PPC2 (B).*

Na tabela 10 apresentam-se os valores das densidades das formulações PPC. Para ambas as amostras PPC1 e PPC2 a densidade é igual a 1,00 g/cm<sup>3</sup>. As densidades deste grupo de amostras PPC também se situam claramente abaixo da densidade de 1,25 g/cm<sup>3</sup> da formulação PPA, assegurando a tal margem de intervenção na fórmula final.

As densidades deste grupo de amostras PPC também se situam claramente abaixo da densidade de 1,25 g/cm<sup>3</sup> da formulação PPA, assegurando a tal margem de intervenção na fórmula final.

Tabela 10 - Valores de densidade de amostras da formulação PPC com diferentes teores de aditivo RC-C.

Material	Densidade g/cm <sup>3</sup>	Densidade média g/cm <sup>3</sup>
PPC1	0,996	1,00
	1,003	
	1,000	
PPC2	1,005	1,00
	1,002	
	1,007	

Dado que a densidade das formulações com os aditivos RC-C é igual a 1 g/cm<sup>3</sup>, pode afirmar-se que todos os aditivos testados neste estudo conduziram a densidades situadas dentro dos parâmetros estabelecidos e propostos pela COFICAB.

#### 4.3.2. PPC: microestrutura e mapeamento químico por SEM/EDS

Nas figuras 40 a 41 apresentam-se os resultados da análise microestrutural e mapeamento químico das amostras correspondentes às formulações PPC1 e PPC2 (aditivo: fosfato de amónio e cianurato de melamina).

No caso do PPC1, cuja microestrutura se apresenta na figura 40 A, observa-se uma matriz bastante uniforme relativamente às amostras da formulação PPB, com a exceção da irregularidade presente no canto superior esquerdo que esta relacionada com o modo de preparação da amostra (secção 3.4.1.). Nesta microestrutura é visível apenas a matriz do polímero e algumas variações de relevo, não se detectando a presença de grãos de aditivos. Nas figura 40 B e C apresentam-se o mapeamento químico e o espectro EDS correspondentes à mesma superfície já caracterizada na figura 40 A, nas regiões delimitadas pelo retângulo laranja e pelo círculo amarelo, respetivamente. O mapeamento de elementos apresenta-se na figura 40 D, onde se identificam os elementos carbono (roxo), oxigénio (rosa) e fósforo (verde). O carbono é predominante em toda a matriz (figura 40 B e D), apresentando-se com uma percentagem de 90,27 % (figura 40 C), o que é expectável numa matriz de PP. O oxigénio, com 10,00 % e o fósforo, com 2,13 %, com uma distribuição semelhante na superfície da amostra (figura 40 D) estão associados ao aditivo fosfatado. As múltiplas regiões assinaladas a cor verde (fósforo) refletem a distribuição do aditivo na matriz.

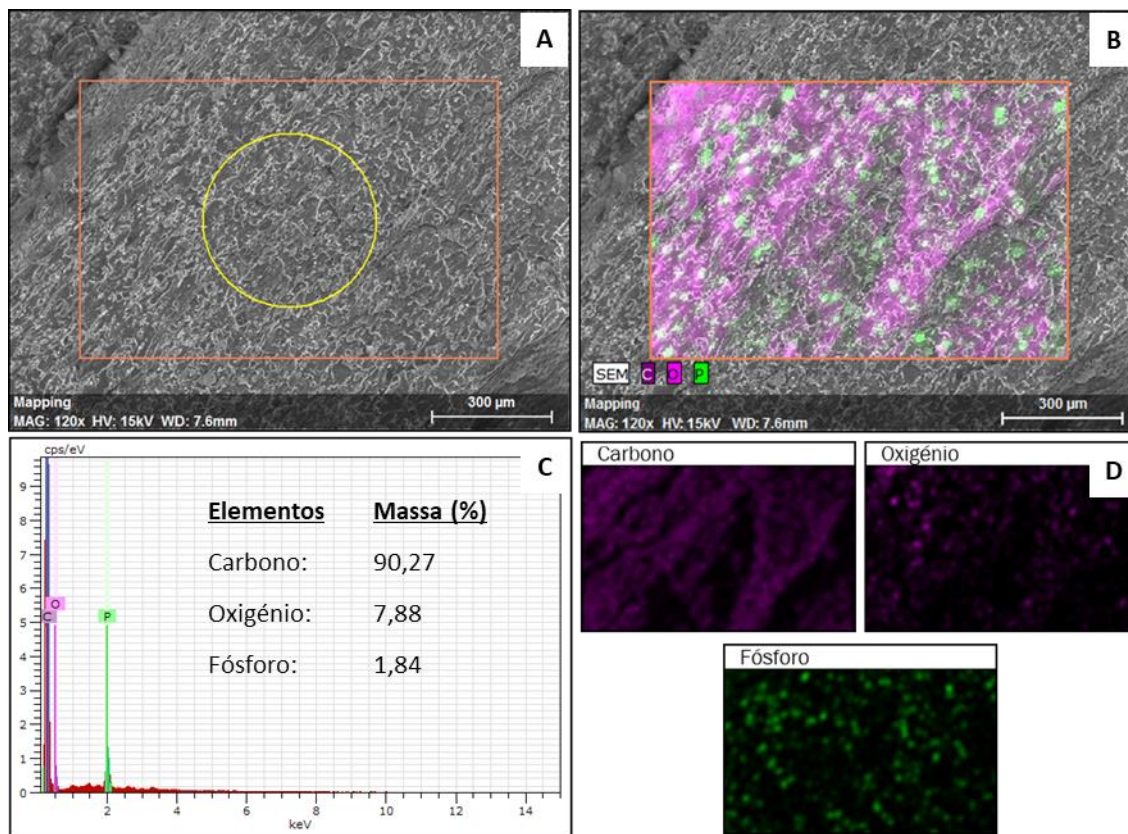


Figura 40 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPC1.

A microestrutura da formulação PPC2 apresentada na figura 41A difere da microestrutura do PPC1 no que diz respeito a observação de grãos. Facilmente se detectam dispersos pela matriz os grãos do aditivo assinalados por uma seta branca. O mapeamento apresentado na figura 41 B também evidencia algumas falhas de informação, embora a dispersão dos elementos do aditivo seja claramente identificada. Comparativamente com a amostra PPC1, os teores de elementos químicos associados ao aditivo são superiores na amostra PPC2 (figura 41 C): a percentagem de carbono reduz de 90,27 % para 87,87 % e o oposto ocorre nos restantes elementos químicos; o oxigénio aumenta de 7,88 % para 10,00 % e o fósforo de 1,84 % para 2,13 %. A análise quantitativa dos elementos químicos permite assim complementar o seu perfil da composição destes aditivos.

No caso do aditivo RC-C, a razão entre fósforo e oxigénio é superior à observada no caso do aditivo RC-B, o que pode indiciar alguma diferença no modo de actuar do sistema de intumescência ou no seu tempo de actuação. Ambos os aspectos afectam a sua eficácia como RCs.

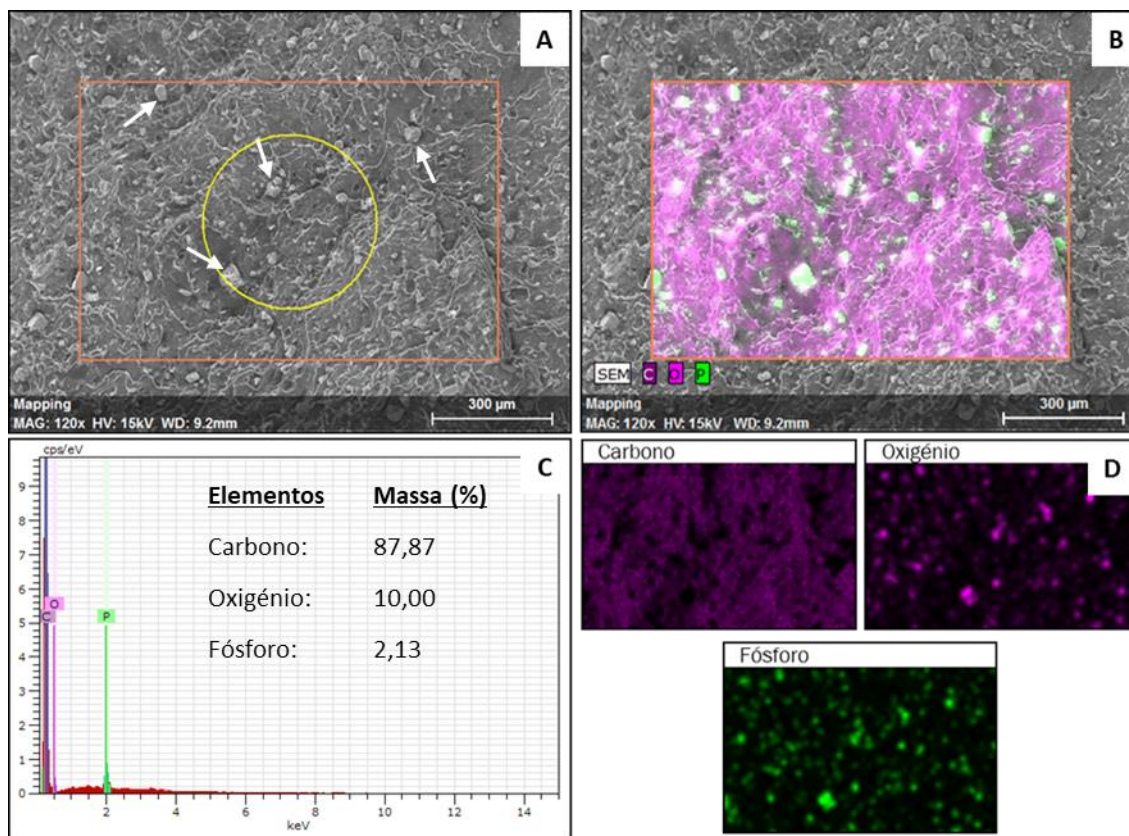


Figura 41 – Micrografia de SEM (A), mapeamento de elementos químicos (B) e análise por EDS (C) de uma amostra de PPC2.

#### 4.3.3. PPC: Espetroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR foi realizada em 5 amostras, ou seja, em cinco regiões diferentes de uma mesma placa. O FTIR da formulação PPC1, apresentado na figura 42, reflete a variação de transmitância com o número de onda. Os números de ondas associados aos picos mais intensos são  $1376\text{ cm}^{-1}$  (vibração tesoura,  $-\text{CH}_3$ ),  $1450\text{ cm}^{-1}$  (tesoura,  $-\text{CH}_2-$ ),  $2918\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico,  $-\text{CH}_3$ ) e  $2950\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico,  $-\text{CH}_3$ ), todos eles associados a ligações químicas características de moléculas do PP [44,45]. Os picos associados ao polifosfato de amônio anteriormente assinalados nos espectros das formulações do grupo PPB também foram detectados neste caso com pequena intensidade: o pico a  $1255\text{ cm}^{-1}$  (estiramento,  $-\text{P}=\text{O}$ ) e o pico  $1050\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico,  $-\text{PO}_3$ ).

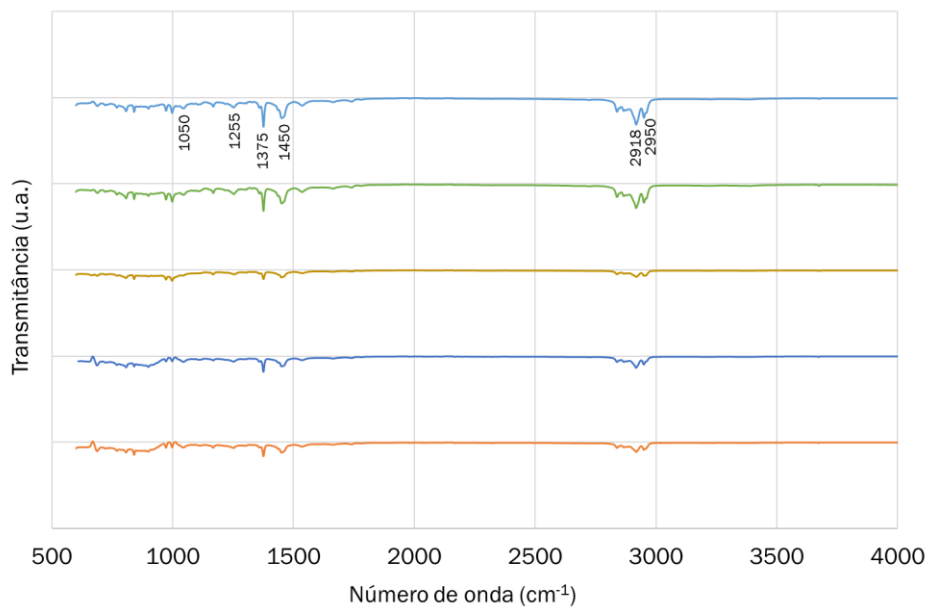


Figura 42 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPC1

No espectro de FTIR correspondente à formulação PPC2, apresentado na figura 43, assinalam-se os picos mais intensos a  $1375\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  associados às moléculas do PP, bem como os picos a  $686\text{ cm}^{-1}$  (estiramento, -C-Br) e  $3675\text{ cm}^{-1}$  (estiramento, -N-H) associados ao aditivo RC-C2 [50-51]. Estes últimos picos confirmam a presença de elementos halogénios no aditivo utilizado na formulação PPC2 e a existência de grupo de amida no composto cianurato de melamina. Os dois aditivos do grupo PPC, embora tenham formulações parecidas, originaram nos espectros de FTIR dois picos com número de onda diferentes.

Quanto à uniformidade de distribuição, as 5 zonas analisadas revelam espectros com intensidade de picos muito semelhantes, o que indicia uma amostra bastante homogénea. Pode concluir-se que o espectro FTIR da formulação PPC2 está em linha com os dados obtidos na análise por EDS, dado que os elementos detectados por EDS correspondem a elementos envolvidos em ligações químicas detectadas no FTIR.

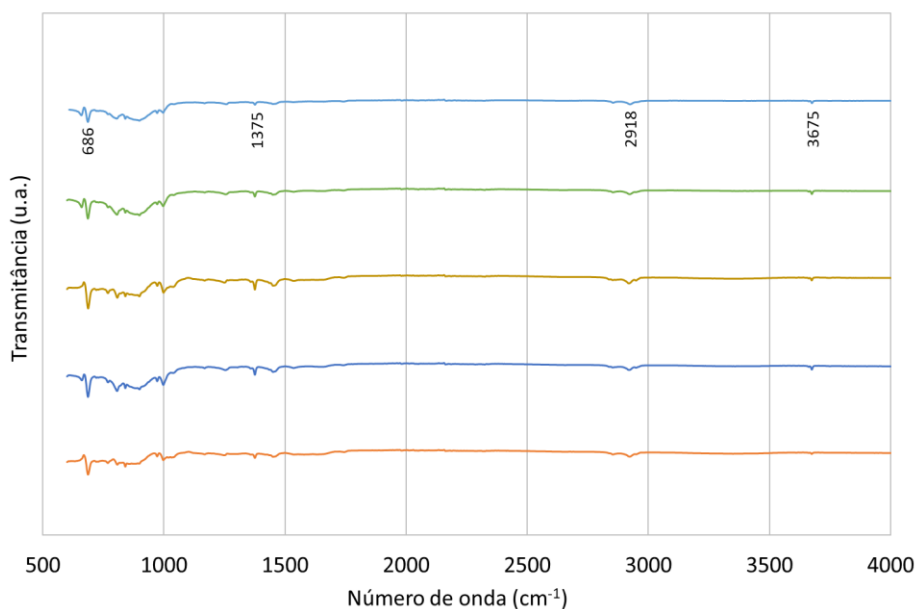


Figura 43 - Espectro de FTIR de várias regiões de uma mesma amostra de PPC2

#### 4.3.4. PPC: Comportamento térmico

O ensaio térmico realizado com a formulação PPC1, tal como descrito na figura 44, decorreu sem ocorrências endo ou exotérmicas até sensivelmente à temperatura de 162 °C. A esta temperatura inicia-se a fusão traduzida pelo pico endotérmico observado na figura, cujo máximo se regista a 172,4 °C. Após esta ocorrência endotérmica não se registaram outros eventos até aos 300 °C.

Na figura 45 está representado o DSC da amostra PPC2. Neste caso a fusão inicia-se a 163°C, temperatura ligeiramente acima da observada na amostra PPC1 (161,9°C) e o pico endotérmico que lhe está associado apresenta um máximo a 172,5 °C, valor sensivelmente igual ao registada no caso da formulação PPC1 (figura 44). Constata-se assim que os aditivos RC-C deslocaram ambos a temperatura associada ao máximo do pico endotérmico (fusão do material) para valores mais elevados quando comparados com o aditivo PPB.

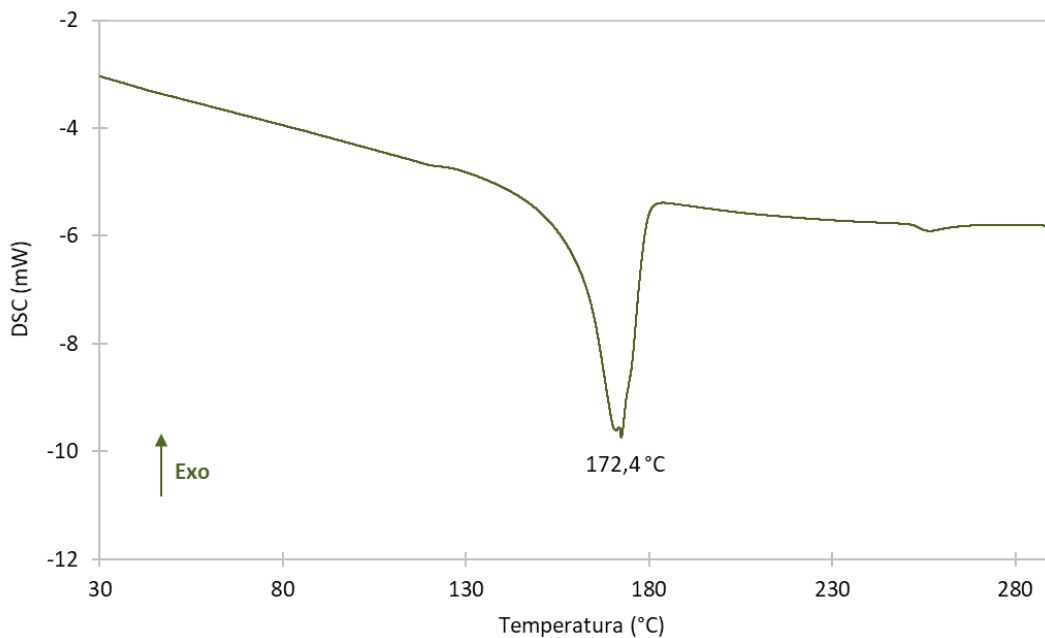


Figura 44 - Análise DSC a uma amostra de PPC1

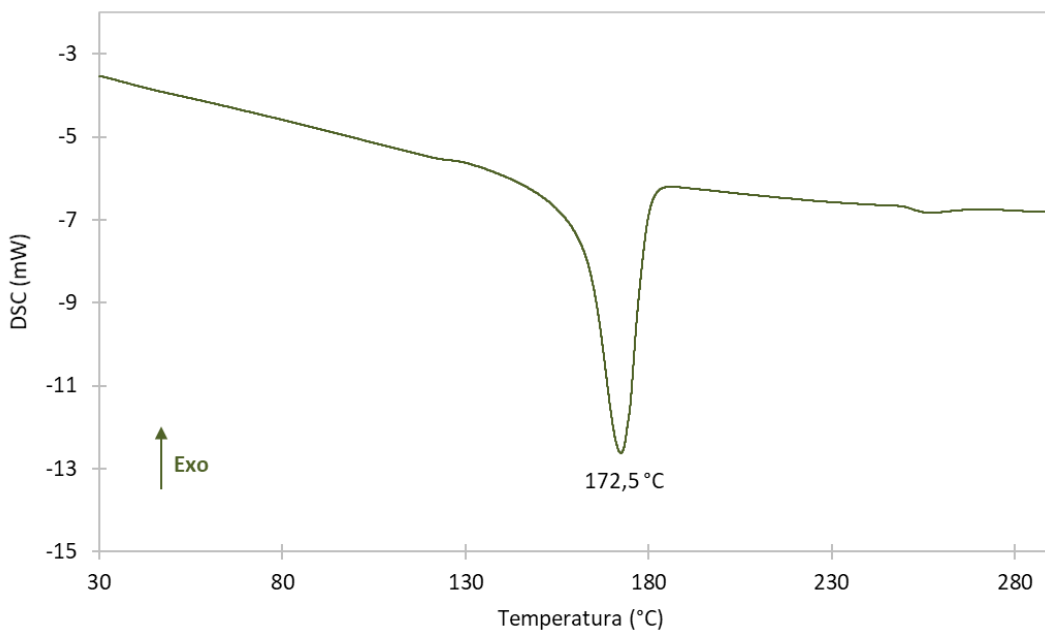


Figura 45 - Análise DSC a uma amostra de PPC2

Na tabela que se segue (tabela 11), comparam-se para as diferentes formulações estudadas, as temperaturas associadas ao pico endotérmico (início e máximo do pico, i.e.  $T_{if}$  e  $T_f$ , respectivamente) que descreve a fusão do material, bem como as entalpias específicas associadas ao fenómeno (energia absorvida por unidade de massa da formulação, mJ/mg). Globalmente verifica-se que a adição de aditivos ao PP arrasta para temperaturas mais

elevadas o início da fusão, embora nem sempre isso implique um aumento expressivo da temperatura de fusão (caso das formulações do grupo PPB, com  $T_f$  inferior à do PP); são as formulações PPC as que evidenciam maior  $T_f$ .

*Tabela 11 - Comparação das temperaturas ( $T_{if}$  e  $T_f$ ) e variações de entalpia ( $\Delta H$ ) associadas à fusão das diversas formulações abordadas no presente estudo.*

Formulação	Temperatura de início da fusão, $T_{if}$ [°C]	Temperatura de fusão, $T_f$ [°C]	Varição de entalpia da amostra, $\Delta H$ [mJ/mg]
PP	148,6	169,8	76,05
PPA	162,8	171,8	19,53
PPB15	157,3	165,9	43,62
PPB20	155,1	167	43,07
PPB25	151,5	168,8	44,97
PPC1	161,9	172,4	32,99
PPC2	163,1	172,5	45,32

Merece também ser comentado o facto da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) associada à fusão do PP sofrer uma alteração significativa quando se lhe adicionam aditivos. A alteração de  $\Delta H$  é máxima no caso da formulação PPA, e é mais modesta, ainda que expressiva, no caso das formulações PPB e PPC. Entre estas, destaca-se a formulação PPC1 por apresentar o menor valor de  $\Delta H$  (32,99 mJ/mg).

A diferença entre a temperatura de início da fusão e temperatura de fusão na extrusão de fios e cabos requer uma particular atenção, assim como energia que é necessário fornecer ao material para a sua fusão. O comprimento da extrusora e da linha, particularmente a zona de arrefecimento, e a velocidade de produção estarão diretamente ligados a estes valores. Nesse sentido o PPA, como esperado, é preferido pela seu baixo valor de variação de entalpia. O material rapidamente atinge as temperaturas de processamento e sem que antes haja deterioração de material e, conseqüentemente, das suas propriedades, pois o intervalo entre a temperatura de início de fusão ( $T_{if}$ ) e a da sua total fusão ( $T_f$ ) é pequeno. Entre as formulações PPB e PPC, sobressai-se a PPC com intervalos de fusão inferiores. Relativamente à variação de entalpia a formulação que sobressai pela sua menor exigência energética é especificamente a PPC1.

Contudo os resultados das formulações PPB e PPC da tabela 11 são bastante satisfatórios tendo em conta que o PP apenas é aditivado com o retardador de chama.



#### 4.3.5. PPC: Resistência mecânica

Os resultados dos ensaios de tração efectuados com as amostras PPC1 e PPC2 estão apresentados na tabela 12. Nos dois casos existe alguma dispersão de valores, embora os valores médios das deformações sejam de ordem de grandeza semelhante. Os valores apresentados para PPC1 e PPC2, 13,1 e 15,3 % são no entanto muito modestos quando comparados com o do PPA que atinge 300 % de deformação após a rutura.

Tabela 12 - Comportamento mecânico de amostras de PPC em ensaios de tensão-deformação: valores da deformação (alongamento) na rutura.

PPC1		PPC2	
Provete	Deformação (%)	Provete	Deformação (%)
1	8,5	1	21,2
2	7,6	2	31
3	31,8	3	5,2
4	10,8	4	10,7
5	6,6	5	8,4
<b>Média</b>	<b>13,1</b>	<b>Média</b>	<b>15,3</b>
<b>Desvio médio</b>	<b>± 7,5</b>	<b>Desvio médio</b>	<b>± 8,6</b>

Os resultados dos ensaios mecânicos estão reunidos na tabela 13. A amostra PPB25 é a que apresenta a deformação na rutura mais elevada, seguidamente à formulação da empresa COFICAB. Este aditivo RC-B relativamente ao RC-C confere ao polímero puro maior plasticidade com o aumento proporcional de aditivo. O desvio médio é maior no caso das amostras dos grupos PPB e PPC quando comparadas com a amostra PP e PPA, o que pode significar que se deve investir na melhoria da distribuição dos aditivos na matriz.

Tabela 13 – Conjunto de resultados do comportamento mecânico em ensaios de tensão-deformação: valores da deformação (alongamento) na rutura.

Amostra	Deformação (%)	Desvio médio
PP	7,9	3,5
PPA	511,8	4,2
PPB15	13,2	4,3
PPB20	36,6	10,5
PPB25	58,97	9,0
PPC1	15,3	7,5
PPC2	13,1	8,6

#### 4.3.6. PPC: Testes antichama

Os resultados obtidos nos testes antichama às formulações PPC são apresentados na tabela 12 e na figura 46. O comportamento das formulações PPC1 e PPC2, quando submetidos à combustão são classificados como V-0, i.e. na chama vertical regista-se o comportamento de autoextinção do fogo, com tempos médios de extinção do fogo inferiores a 10 segundos, sem qualquer material fundido no algodão colocado por baixo da amostra. No teste LOI os resultados registados para o PPC1 e PPC2 foram de 28 % e 27%, valores superiores ao teoricamente pretendido, 21 %. Dado o bom desempenho destas formulações, preparam-se formulações com teores inferiores (15%) de aditivo, 15PPC1 e 15PPC2, respetivamente, visando detectar a possibilidade de se atingirem resultados igualmente bons com teores de aditivo mais reduzidos. As amostras destas novas formulações não passaram ambas no teste de chama vertical e no teste LOI obtiveram ambas a classificação de 25 %. Na figura 46 A apresenta-se o aspecto de qualquer uma destas amostras antes do ensaio, e na figura 46 B e C apresentam-se a título de exemplo as amostras 15PPC1 e PPC1, respectivamente, após o ensaio. Observa-se que o dano é claramente superior no caso da amostra 15PPC1, sendo as zonas escuras mais extensas na amostra PPC1 (figura 46 C). É importante referir que ambas as formulações, após os ensaios, evidenciam uma camada de cor negro ao longo da extensão em que arderam. A extensão desta camada, formada pela acção do sistema de intumescência, está de acordo com os resultados dos ensaios antichama: onde existe se observou maior resistência ao fogo, observou-se também uma camada mais extensa do sistema ignífugo. Este tipo de camada carbonizada foi analisada por X., Sue et al, numa aplicação de um retardador de chama a PP, em que o óxido de fósforo é o

principal componente do sistema de intumescência. Com base em análises de FTIR, SEM e espectroscopia de Raman, os autores observaram que se trata de uma camada reticulada, constituída principalmente por carbono e contendo grupos com ligações P-O-C e P-N [52]. Adicionalmente, e no mesmo estudo, concluíram que a quantidade de carbono e a taxa de reticulação do mesmo são aspetos importantes na capacidade do material criar barreiras contra o fogo.

A literatura reporta estudos sobre a adição de cianurato de melamina a matrizes poliméricas, com resultados positivos, em que a matriz mais usual é a poliamida. Num estudo de W. Tao e J. Li, com o objetivo de entender o impacto de variações de morfologia do aditivo cianurato de melamina e da adição de elementos sinérgicos ao mesmo, em matrizes de PA, os autores observaram que a adição de 9 % em peso deste aditivo ao polímero (polímero que, em estado puro, sai fora da escala de classificação no teste de chama vertical embora com classificação de 24,7 %, no teste LOI) permitiu-lhe classificar-se com V-2 na chama vertical e com 28,8% no teste LOI [53]. P. Lim et al. estudaram o efeito de intumescência do cianurato de melamina com polifosfato de amónio num compósito epóxi/fibra de vidro [54]. Testaram 2 aditivos com duas proporções diferentes entre cianurato de melamina e polifosfato de amónio, i.e. 1:4 e 1:1, ambos adicionados ao compósito num teor de 5% em peso. Os resultados obtidos foram V-0 e V-1 na chama vertical e 27,8 % e 25,8 % no LOI, respetivamente, sendo os valores de referência da poliamida: fora da escala de classificação na chama vertical e 21 % no LOI.

Os resultados obtidos neste trabalho apontam para que a adição de 15% deste tipo de aditivo ao PP resulte numa eficiência antichama baixa, sendo 20 % uma quantidade apropriada em termos de eficácia global.

*Tabela 14 - Resultados dos ensaios de Chama vertical e LOI efectuados com amostras de PPC.*

Amostra	Chama vertical (UL94)	LOI (%)
PPC1	V-0	28
15PPC1	--- (2)	25
PPC2	V-0	27
15PPC2	--- (2)	25

1 Os valores não se encontram dentro dos parâmetros de avaliação da técnica. A extinção da chama não ocorreu. 2 Os valores não se encontram dentro dos parâmetros de avaliação da técnica. Os tempos de extinção da chama foram acima da média de 60 segundos.

No que se refere a testes antichama, os resultados das formulações PPC são superiores aos evidenciados pelas formulações do grupo PPB, ultrapassando também os registados com a formulação PPA (tabela 15).

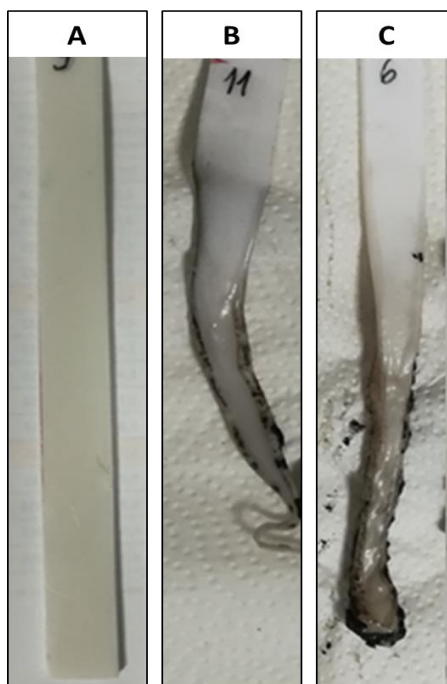


Figura 46 - Amostras antes e após ensaios de combustão UL94 chama vertical da formulação PPC1

Tabela 15 - Conjunto de resultados dos ensaios de Chama vertical e LOI efectuados.

Amostra	Chama vertical (UL94)	LOI (%)
PP	--- (-1)	20
PPA	--- (-2)	23
PPB15	--- (-2)	21
PPB20	--- (-2)	22
PPB25	V-1	23
PPC1	V-0	28
15PPC1	--- (-2)	25
PPC2	V-0	27
15PPC2	--- (-2)	25

(1) Os valores não se encontram dentro dos parâmetros de avaliação definidos pela técnica. A extinção da chama não ocorreu; (2) Os valores não se encontram dentro dos parâmetros de avaliação definidos pela técnica. Os tempos de extinção da chama situaram-se acima da média de 30 segundos.

A tabela 15 apresenta os resultados de combustibilidade (Chama vertical e LOI) de todo o conjunto de amostras. Na chama vertical as formulações do aditivo RC-C com teor de aditivo igual a 20 % têm o melhor comportamento ignífugo. No teste LOI a amostra PPC1 apresenta o valor mais elevado deste conjunto de amostras com 28 %, seguindo-se a amostra PPC2, 27 %. Estes dados provam a boa eficácia e a superioridade dos aditivos comerciais quando estes são adicionados ao PP numa proporção 1:5.

## **5. Conclusão e desenvolvimentos futuros**

O presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito de aditivos antichama (RC) à base de fósforo no comportamento do PP em uso na COFICAB, balizado por certos requisitos ao nível da formulação, idealmente: uma densidade igual ou inferior a  $1 \text{ g/cm}^3$ , distribuição homogênea do aditivo, bom comportamento mecânico, e ausência de efeitos colaterais na extrusão.

Os aditivos selecionados para este estudo foram: (i) um sistema de intumescência constituído por polifosfato de amónio, melamina e pentaeritritol (RC-B, com o qual se preparam as formulações do grupo PPB, usando 3 teores diferentes de aditivo) e (ii) dois aditivos comerciais, constituídos principalmente por fosfato de amónio e cianurato de melamina (RC-C1 e RC-2, com os quais se preparam as formulações do grupo PPC, usando 2 teores diferentes de aditivo). Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

1. A densidade de todas as formulações preparadas com os aditivos à base de fósforo apresenta sempre valores inferiores ou iguais a 1, pelo que o objetivo estipulado nesta matéria foi atingido.
2. A uniformidade de dispersão do aditivo nas formulações estudadas é superior no caso das preparadas com aditivo comercial (PPC1 e PPC2), embora com evidência de partículas de dimensão apreciável no caso do PPC2, que certamente causaram a redução na percentagem de alongamento.
3. Globalmente verifica-se que a adição de aditivos ao PP arrasta para temperaturas mais elevadas o início da fusão do PP, embora nem sempre isso implique um aumento expressivo da sua temperatura de fusão (caso das formulações do grupo PPB, com temperatura de fusão inferior à do PP). As formulações PPC são as que evidenciam maior temperatura de fusão.
4. As formulações estudadas com estes aditivos (PPB e PPC) apresentam alongamento à rutura bastante inferior ao evidenciado pela formulação da COFICAB (PPA). Ainda assim, o comportamento das formulações PPB é claramente superior ao das formulações PPC, o que proporcionará uma vantagem aquando a adição de plasticizantes.
5. O comportamento antichama das formulações à base de fósforo aqui estudadas é claramente superior ao da formulação COFICAB. As formulações do grupo PPC tem desempenho superior ao das formulações PPB. Ambas as formulações apresentam qualidades ignífugas, viabilizando assim a sua função quando incorporados nas formulações de fios e cabos.
6. Admitindo que o efeito dos aditivos na fusão do PP não tem impacto substancial no atual processo de extrusão do PP, a escolha do melhor aditivo deverá refletir um compromisso entre comportamento antichama (no qual o aditivo comercial

apresenta melhor desempenho, na concentração de 20%) e o alongamento à tração (no qual o melhor desempenho pertence ao aditivo PPB, na concentração de 25%). A este compromisso acrescem naturalmente considerações de natureza económica que não foram tidas em linha de conta neste estudo.

Desenvolvimentos futuros e de interesse à COFICAB:

1. Explorar a introdução de elementos sinérgicos na formulação do aditivo (polifosfato de amónio, melamina e pentaeritritol) e caracterizar a camada carbonizada formada no polímero como reação à chama.
2. Estudar o efeito do tamanho de partículas do aditivo na sua eficácia antichama e no comportamento mecânico da formulação.
3. Realizar estudos dedicados à compatibilização destes aditivos com a matriz de PP, visando o seu bom desempenho no processo de extrusão.
4. Reformular e otimizar as formulações por acréscimo dos aditivos normalmente usados na COFICAB e analisar e caracterizar posteriormente o desempenho do fio em ensaios propostos para cablagem.





## **Referências bibliográficas**

- [1] COLEMAN, MICHAEL M. E PAINTER, PAUL C. FUNDAMENTALS OF POLYMER SCIENCE, STRUCTURE-PROPERTIES-APPLICATIONS. TECHNOMIC PUBLISHING COMPANY. 1997. 2ª ED.
- [2] ROY, S. E CHANDA, M. PLASTIC TECHNOLOGY HANDBOOK. CRC PRESS. 2007. 4ª ED.
- [3] STRONG, A. PLASTICS, MATERIALS AND PROCESSING. PRENTICE HALL, INC. 2000. 2ª ED.
- [4] DUFTON, P. FLAME RETARDANTS FOR PLASTICS - MARKET REPORT. RAPRA TECHNOLOGY. SHROPSHIRE, ENGLAND. 2003.
- [5] MULLER, E., HYDRAULIC EXTRUSION PRESSES, PRESSES USED FOR THE PRODUCTION OF TUBES, SOLID RODS, HOLLOW SECTION, WIRE AND CABLE SHEATHING IN NONFERROUS METALS. SPRINGER-VERLAG. BERLIN. 1961. 1ª ED.
- [6] FABRICACIÓN DE PLÁSTICOS. EDUCALAB,  
<[HTTP://CEREZO.PNTIC.MEC.ES/RLOPEZ33/TECNO/TERCERO/PLASTICO/CONTENTS/FABRIC.HTML](http://CEREZO.PNTIC.MEC.ES/RLOPEZ33/TECNO/TERCERO/PLASTICO/CONTENTS/FABRIC.HTML)>.  
(CONSULTADO EM 22/01/2018).
- [7] <[HTTP://WWW.WIRECABLE.IN/2011/11/THERMOPLASTIC-POLYURETHANE-TPU-IN-WIRE-AND-CABLE-APPLICATIONS/](http://WWW.WIRECABLE.IN/2011/11/THERMOPLASTIC-POLYURETHANE-TPU-IN-WIRE-AND-CABLE-APPLICATIONS/)> (CONSULTADO EM 20/08/2018).
- [8] BART, J. ADDITIVES IN POLYMERS. JOHN WILEY & SONS LTD. WEST SUSSEX, ENGLAND. 2005. 1ª ED.
- [9] LIGHTSEY, G. ORGANIC FILLER FOR THERMOPLASTICS. POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY. 1983. 17: 193-211.
- [10] INNES, J. E INNES, A. PLASTIC FLAME RETARDANTS: TECHNOLOGY AND CURRENT DEVELOPMENT - REVIEW REPORT. RAPRA TECHNOLOGY. SHALLBURY, U.K. 2004. VOL.14 (Nº12).
- [11] LEVCHIK, S. E WEIL, E. FLAME RETARDANTS FOR PLASTICS AND TEXTILES - PRACTICAL APPLICATIONS. HANSER PUBLISHER. OHIO, USA. 2016. 2ª ED.
- [12] MORGAN, A. E WILKIE, C. NON-HALOGENATED FLAME RETARDANT HANDBOOK. SCRIVENER PUBLISHING. 2014. NEW JERSEY, USA. 2014.
- [13] WANGA, H., SHIA, X. E ZHAOA, S. EFFECTS OF MAGNESIUM HYDROXIDE ON THE FLAME RETARDANCY OF ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMERS/NITRILE RUBBER BLENDS. JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE PART B-PHYSICS. 2014. 53(5): 769-780.
- [14] LI, B. E XU, M. EFFECT OF A NOVEL CHARRING-FOAMING AGENT ON FLAME RETARDANCY AND THERMAL DEGRADATION POLYPROPYLENE. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY. 2006. 91: 1380-1386.
- [15] HUANG, J., ZHANG, Y., YANG, Q., LIAO, X. E LI, G. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL CHARRING AGENT AND ITS APPLICATION IN INTUMESCENT FLAME RETARDANT. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE. 2011. 123: 1636-1644.

- [16] LAI, X., YIN, C., LI, H. E ZENG, X. SYNERGISTIC EFFECT BETWEEN SILICONE-CONTAINING MACROMOLECULAR CHARRING AGENT AND AMMONIUM POLYPHOSPHATE IN FLAME RETARDANT POLYPROPYLENE. APPLIED POLYMER SCIENCE. 2014. 132 (10): 45962.
- [17] LU, L., GUO, N., QIAN, X., YANG, S., WANG, X., JIN, J. E SHAO, G. THERMAL DEGRADATION AND COMBUSTION BEHAVIOR OF INTUMESCENT FLAME-RETARDANT POLYPROPYLENE WITH NOVEL PHOSPHORUS-BASED FLAME RETARDANTS. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE. 2017; 135(10): 1888-1892.
- [18] XIAO, X., ZHAI, J., CHEN, T., MAI, Y., HU, S., YE, W., XU, X., LI, P., LIN, Z. E YIN, L. FLAME RETARDANT PROPERTIES OF POLYAMIDE 6 WITH PIPERAZINE PYROPHOSPHATE. PLASTICS RUBBER AND COMPOSITES. 2017. 46 (5): 193-199.
- [19] LAI, X., QIU, J., LI, H., ZENG, X., TANG, S., CHEN, Y. E CHEN, Z. FLAME-RETARDANT AND THERMAL DEGRADATION MECHANISM OF CAGED PHOSPHATE CHARRING AGENT WITH MELAMINE PYROPHOSPHATE FOR POLYPROPYLENE. INTERNATIONAL JOURNAL OF POLYMER SCIENCE. 2015.
- [20] FLAMERETARDANTS-ONLINE, <[HTTPS://WWW.FLAMERETARDANTS-ONLINE.COM/FLAME-RETARDANTS](https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants)>. (CONSULTADO EM 21/01/2018).
- [21] GRUND, C., HANUSCH, K., BREUNIG, H. J.; WOLF, H. U., ANTIMONY AND ANTIMONY COMPOUNDS, ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, WEINHEIM: WILEY-VCH, 2005.
- [22] QIU, W., U. S. PATENT 7 589 281. 2009.
- [23] GU, J., PCT PATENT APPLICATION WO 10/126855. 2010.
- [24] LIU, Y. E WANG, Q. CATALYTIC ACTION OF PHOSPHO-TUNGSTIC ACID IN THE SYNTHESIS OF MELAMINE SALTS OF PENTAERYTHRITOL PHOSPHATE AND THEIR SYNERGISTIC EFFECTS IN FLAME RETARDED POLYPROPYLENE. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY. 2006. 91: 2513-2519.
- [25] LIU, L. E WANG, Q. THE INVESTIGATION ON THE FLAME RETARDANCY MECHANISM OF NITROGEN FLAME RETARDANT MELAMINE CYANURATE IN POLYAMIDE 6. 2009. 16: 583-589.
- [26] GIJSMAN, P., STEENBAKKERS, R., FURST, C. E KERSJES, J. DIFFERENCE IN THE FLAME RETARDANT MECHANISM OF MELAMINE CYANURATE IN POLYAMIDE 6 AND IN POLYAMIDE 66. ELSEVIER SCIENCE LTD. 2002. 78: 219-224.
- [27] RIBEIRO, S., CESCO, L., RIBEIRO, R., LANDESMANN, A., ESTEVÃO, L. E NASCIMENTO, R., EFFECT OF CLAY MINERALS STRUCTURE ON THE POLYMER FLAME RETARDANCY INTUMESCENT PROCESS, APPLIED CLAY SCIENCE, ELSEVIER. 2018. 161: 301-309.
- [28] CALLISTER, W. MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING: AN INTRODUCTION. JOHN WILEY & SONS, 7ª EDIÇÃO, UNITED STATES OF AMERICA, UTAH, 2007.

[29] J.I. GOLDSTEIN, D.E. NEWBURY, P. ECHLIN, D.C. JOY, C.E. LYMAN, E. LIFSHIN, L. SAWYER, AND J.R. MICHAEL, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY MICROANALYSIS, KLUWER ACADEMIC/PLENUM PUBLISHERS, NEW YORK, 2003.

[30] P.R. GRIFFITHS E HASETH, J.A., FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETER, JOHN WILEY & SONS. NEW JERSEY, 2007. 2ª ED.

[31] INSTITUTO PEDRO NUNES, <[HTTPS://WWW.IPN.PT/LABORATORIO/LEDMAT/ENSAIO/2](https://www.ipn.pt/laboratorio/ledmat/ensaio/2)> (CONSULTADO EM 24/10/2018).

[32] <[HTTPS://AFINKOPOLIMEROS.COM.BR/TEMPERATURA-DE-FUSAO-CRISTALINA-TM/](https://afinkopolimeros.com.br/temperatura-de-fusao-cristalina-tm/)> (CONSULTADO EM 24/10/2018).

[33] CHELLAMUTHU, S., ALI, M. N., MUTHU, S., EXPERIMENTAL STUDY ON TENSILE BEHAVIOR OF MULTI WALL CARBON NANOTUBE REINFORCED EPOXY COMPOSITES, JOURNAL OF APPLIED SCIENCES RESEARCH. 2001. 8(7):3253-3259 .

[34] MARC ANDRÉ MEYERS AND KRISHAN KUMAR CHAWLA, "MECHANICAL BEHAVIOR OF MATERIALS", PRENTICE-HALL, NJ, 1999, ISBN: 0-13-262817-1.

[35] RESEARCH GATE <[HTTPS://WWW.RESEARCHGATE.NET/FIGURE/FIGURA-3-CURVA-TENSAO-DEFORMACAO-OBTIDA-NO-ENSAIO-DE-TRACAO-DO-ACO-UNS-S30100\\_FIG2\\_289534157](https://www.researchgate.net/figure/figura-3-curva-tensao-deformacao-obtida-no-ensaio-de-tracao-do-aco-uns-s30100_fig2_289534157)> (CONSULTADO A 24/10/2018).

[36] <[HTTPS://WWW.RTPCOMPANY.COM/WP-CONTENT/UPLOADS/2013/08/VERTICAL-BURN-DIAGRAM.JPG](https://www.rtpcompany.com/wp-content/uploads/2013/08/vertical-burn-diagram.jpg)> (CONSULTADO EM 26/01/2018).

[37] ISO 4589, PLASTIC – DETERMINATION OF BURNING BEHAVUOUR BY OXYGEN INDEX PLASTIC TEST STANDARD, INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, GENEVA, 1996.

[38] ASTM D2863, STANDARD METHOD FOR MEASURING THE MINIMUM OXYGEN CONCENTRATION TO SUPPORT CANDLE-LIKE COMBUSTION OF PLASTIC (OXYGEN INDEX), ASTM INTERNAL, WEST CONSHOCKEN, PA, 2009.

[39] SUZANNE, M., DELICHATSIOS, M.A., ZHANG, J.P. FLAME EXTINCTION PROPERTIES OF SOLIDS OBTAINED FROM LIMITING OXYGEN ÍNDEX TESTS. ELSEVIER INC. 2013. 161: 288-294.

[40] <[HTTPS://WWW.GOOGLE.PT/URL?SA=I&SOURCE=IMAGES&CD=&CAD=RJA&UACT=8&VED=2AHUKEWiMic6SUKjBAHWGVHqKHTBZD4MQjRx6BAGBEAU&URL=HTTP%3A%2F%2FWWW.SHANTAENGINEERING.COM%2FOXYGEN\\_INDEX\\_APPARATUS.HTM&PSIG=AOVVAW1QCRDEWJ7GP870PKRSEOJR&UST=1527597937199838](https://www.google.pt/url?sa=i&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2AHUKEWiMic6SUKjBAHWGVHqKHTBZD4MQjRx6BAGBEAU&url=http%3A%2F%2Fwww.shantaengineering.com%2Foxygen_index_apparatus.htm&psig=AOvVaw1qCrdeWj7gp870PKRSEoJR&ust=1527597937199838)> (CONSULTADO EM 28/05/2018).

[42] KARIAN, H. HANDBOOK OF POLYPROPYLENE AND POLYPROPYLENE COMPOSITES. MARCEL DEKKER INC. BASEL, SWITZERLAND. 1999. 1ª ED.

- [43] BRITISH PLASTIC FEDERATION, <[HTTP://WWW.BPF.CO.UK/PLASTIPEDIA/POLYMERS/PP.ASPX](http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx)>. (CONSULTADO EM 08/09/2018).
- [44] XIA, Y., JIN, F., MAO, Z., GUAN, Y., ZHENG, A. EFFECTS OF AMMONIUM POLYPHOSPHATE TO PENTAERYTHRITOL RATIO ON COMPOSITION AND PROPERTIES OF CARBONACEOUS FOAM DERIVING FROM INTUMESCENT FLAME-RETARDANT POLYPROPYLENE. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY. ELSEVIER. CHINA. 2014. 367: 64-73.
- [45] BARBES, L., RADULESCU, C. E STIHI, C. ATR-FTIR SPECTROMETRY CHARACTERISATION OF POLYMERIC MATERIALS. ROMANIAN REPORT IN PHYSICS. 2014. 6 (3): 765-777.
- [46] ZENG, X., BECKERS, H., E WILLNER, H. ELUSIVE O=P≡N, A RARE EXAMPLE OF PHOSPHORUS  $\Sigma 2\Lambda 5$ -COORDINATION. JOURNAL OF THE AMERICAN OF CHEMICAL SOCIETY. 2011. 133: 20696-20699.
- [47] WANG, D., LIU, X., WANG, J., WANG, Y., STEC, A., E HULL, R. PREPARATION AND CHARACTERISATION OF A NOVEL FIRE RETARDANT PET /A-ZIRCONIUM PHOSPHATE NANOCOMPOSITE. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY. ELSEVIER. 2009. 94: 544-549.
- [48] STEFFEN SEITZ<sup>1,2</sup> & MITSURU AKASHI<sup>3</sup> & HIROHARU AJIRO. PENTAERYTHRITOL PARTICLES COVERED BY LAYER-BY-LAYER SELF ASSEMBLED THIN FILMS WITH STEREOCOMPLEX OF ISOTACTIC POLY(METHYL METHACRYLATE) AND SYNDIOTACTIC POLY(METHYL METHACRYLATE). SPRINGER. 2017. 295:1541-1548.
- [49] BOURBIGOT, S., LE BRAS, M., DUQUESNE, S. E ROCHERY, M. RECENT ADVANCES FOR INTUMESCENT POLYMERS. MACROMOLECULAR MATERIALS AND ENGINEERING. WILEY-VCH. 2004. 289: 499-511.
- [50] LINGEGOWDA, D., KUMAR, J. K., PRASAD, A. G., ZAREI, M. E GOPAL, S. FTIR SPECTROSCOPIC STUDIES ON CLEOME GYNANDRA – COMPARATIVE ANALYSIS OF FUNCTIONAL GROUP BEFORE AND AFTER EXTRACTION. ROMANIAN J. BIOPHYS. 2012. 22: 3-4.
- [51] [HTTPS://WWW.SIGMAALDRICH.COM/TECHNICAL-DOCUMENTS/ARTICLES/BIOLOGY/IR-SPECTRUM-TABLE.HTML](https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html) (CONSULTADO EM 04/11/2018).
- [52] SU, K., YI, Y., TAO, J., QI, H., E LI, D. SYNERGISTIC EFFECT BETWEEN A NOVEL TRIAZINE CHARRING AGENT AND AMMONIUM POLYPHOSPHATE ON FLAME RETARDANCY AND THERMAL BEHAVIOUR OF POLYPROPYLENE. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY. ELSEVIER. 2014. 105: 12-20.
- [53] TAO, W. E LI, J. MELAMINE CYANURATE TAILORED BY BASE AND ITS MULTI EFFECTS ON FLAME RETARDANCY OF POLYAMIDE 6. ELSEVIER. 2018. 456: 751-762.
- [54] LIM, P., MARIATTI, M., CHOW, W. S. E MAR, K. T. EFFECT OF INTUMESCENT AMMONIUM POLYPHOSPHATE (APP) AND MELAMINE CYANURATE (MC) ON THE PROPERTIES OF EPOXY/GLASS FIBER COMPOSITES. ELSEVIER. 2011. PART B 43 (2012): 124-128.