



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS  
ENG02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO



# **Aditivação de Polímeros: Incorporação de Agentes Antichama em Matriz de Polipropileno**

Guilherme Candaten Xavier

Matrícula: 00231031

Professor Orientador: Carlos Arthur Ferreira

Co-orientador: Mauro Ricardo Silveira

Porto Alegre, Junho de 2018

# **Aditivação de Polímeros: Incorporação de Agentes Antichama em Matriz de Polipropileno**

Trabalho de Diplomação apresentado para o Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais

Professor Orientador: Carlos Arthur Ferreira  
Co-orientador: Mauro Ricardo Silveira

Porto Alegre, Junho de 2018

# **Agradecimentos**

Ao meu co-orientador, Mauro Ricardo Silveira, pela paciência e colaboração, pelos ensinamentos transmitidos, e pelo tempo dedicado para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador do TCC, Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, pela confiança e orientação.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros da UFRGS (LAPOL), por todo o auxílio prestado, em especial para Augusto Silveira, Bruna Monticelli, Andrea Bercini, Giordano Bernardes e Adriana Wermann.

Ao meu orientador de iniciação científica, Prof. Dr. Douglas Gamba, pelo suporte e ensinamentos.

A todos os meus familiares e amigos, por todos os conselhos e experiências positivas compartilhadas.

Por fim, aos meus pais José Floriano e Rosemary, por tudo e mais um pouco.

# Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> - Aplicações do PP em automóveis.....	13
<b>Figura 2</b> – Tecnologia “Bubble Deck” utilizada na construção do estacionamento do Aeroporto Internacional Tom Jobim, no estado do Rio de Janeiro. ....	14
<b>Figura 3</b> - Ciclo de combustão: triângulo do fogo.....	16
<b>Figura 4</b> – Aditivos antichama bromados para PP. a) óxido de decabromodifenilo. b) etileno-bis(tetrabromoftalimida). c) N,N'-(Ethylene)bis(4,5-dibromohexahydro-3,6-methanophthalimide).....	22
<b>Figura 5</b> – Formação da ligação dupla carbono-carbono após a desidratação dos grupos álcoois terminais (10). .....	23
<b>Figura 6</b> – Formação da estrutura do pirofosfato a partir da condensação do ácido fosfórico (10).....	23
<b>Figura 7</b> – Estrutura química dos aditivos empregados no estudo. a) 9,10dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO). b) Triphenyl phosphate (TPP). c) Melamine Polyphosphate (Melapur).....	27
<b>Figura 8</b> - Câmara de mistura Haake Rheomix OS (Thermo Scientific). ....	29
<b>Figura 9</b> – Blenda fundida ao sair do interior da câmara de mistura.....	30
<b>Figura 10</b> – Material fragmentado, pronto para ser alimentado na injetora para produção dos corpos de prova. .....	30
<b>Figura 11</b> – Injetora HAAKE MiniJetII (Thermo Scientific).....	31
<b>Figura 12</b> – a) Corpos de prova produzidos de PP + Melapur 1% (esquerda); b) Corpos de prova produzidos PP virgem (direita).....	32
<b>Figura 13</b> – Desenho esquemático do teste de chama vertical UL-94 (51).....	34
<b>Figura 14</b> – Termograma TGA obtido para as amostras de PP virgem. ....	36
<b>Figura 15</b> – Termograma TGA obtido para as amostras de PP + TPP.....	37
<b>Figura 16</b> – Termogramas TGA obtidos para as amostras de PP + DOPO.....	38
<b>Figura 17</b> – Termogramas TGA obtidos para as amostras de PP + Melapur.....	39
<b>Figura 18</b> – Termograma DSC obtido para a amostra de PP. ....	40
<b>Figura 19</b> – Termograma DSC obtido para a amostra de PP + TPP. ....	41
<b>Figura 20</b> – Curva de análise obtida através do ensaio de DSC para as amostras de PP + DOPO. ....	41
<b>Figura 21</b> - Curva de análise obtida através do ensaio de DSC para as amostras de PP + Melapur. ....	42
<b>Figura 22</b> – Curva obtida através do ensaio de PCFC para as amostras contendo TPP.....	45
<b>Figura 23</b> - Curva obtida através do ensaio de PCFC para as amostras contendo DOPO. ....	46
<b>Figura 24</b> - Curva obtida através do ensaio de PCFC para as amostras contendo Melapur.....	46

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Diferentes modos de ação dos retardantes de chama nas fases condensada e gasosa (27). .....	21
<b>Tabela 2</b> – Tipo e teor de aditivos utilizados para a produção dos corpos de prova. ....	28
<b>Tabela 3</b> – Principais condições operacionais do processo de mistura. ....	28
<b>Tabela 4</b> - Principais variáveis envolvidas no processo de injeção. ....	31
<b>Tabela 5</b> – Resistência à chama: Gradações V-0, V-1 e V-2. ....	35
<b>Tabela 6</b> – Principais informações obtidas através do termograma TGA para a amostra de PP virgem. ....	36
<b>Tabela 7</b> – Principais informações obtidas através do termograma TGA para as amostras de TPP. ....	37
<b>Tabela 8</b> – Principais informações obtidas através do termograma TGA para as amostras de DOPO. ....	38
<b>Tabela 9</b> – Principais informações obtidas através do termograma TGA para as amostras de Melapur. ....	39
<b>Tabela 10</b> - Principais informações obtidas através do ensaio de DSC.....	42
<b>Tabela 11</b> – Medidas de dureza obtidas para as diferentes amostras ensaiadas. ....	43
<b>Tabela 12</b> – Dados obtidos através do ensaio de impacto Izod. ....	44
<b>Tabela 13</b> – Principais dados obtidos através do ensaio de PCFC. ....	45
<b>Tabela 14</b> – Principais dados obtidos pelo ensaio de chama UL-94. ....	47

# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	11
2.1 – Objetivo Geral.....	11
2.2 – Objetivos Específicos .....	11
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	12
3.1 – Polipropileno.....	12
3.2 – Aplicações Práticas do Polipropileno .....	12
3.3 – Aditivção do Polipropileno .....	14
3.4 - Combustão dos Polímeros .....	15
3.5 –Combustão do Polipropileno .....	17
3.6 – Sistemas Retardantes de Chama .....	18
3.7 – Classificação dos Sistemas Retardantes de Chama .....	19
3.8 – Sistemas Retardantes de Chama para Polipropileno.....	19
3.8.1 - Aditivos Retardantes de Chama Halogenados.....	20
3.8.2 - Aditivos Retardantes de Chama Fosforados .....	22
3.8.3 - Aditivos Retardantes de Chama de Óxidos Metálicos Hidratados .....	24
3.8.4 - Aditivos Retardantes de Chama de Silício .....	24
3.8.5 - Aditivos Retardantes de Chama Nanométricos .....	25
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	27
4.1 - Preparação das Formulações .....	27
4.1.1 - Misturadora.....	28
4.1.2 – Injetora .....	30
4.2 – Caracterização dos Corpos de Prova .....	32
4.2.1 - Análise Termogravimétrica (TGA) .....	32
4.2.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	33
4.2.3 - Teste de Dureza Shore (ASTM D-2240) .....	33
4.2.4 – Ensaio de Impacto Izod .....	33
4.2.5 - Calorimetria de Fluxo de Combustão por Pirólise (PCFC).....	33
4.2.6 - Ensaio de Chama UL-94.....	34
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	36
5.1 - Análise Termogravimétrica (TGA) .....	36
5.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	40

5.3 – Ensaio de Dureza Shore D – ASTM D2240 .....	43
5.4 – Ensaio de Impacto Izod.....	44
5.5 - Calorimetria de Fluxo de Combustão por Pirólise (PCFC).....	44
5.6 – Ensaio de Chama UL-94.....	47
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>49</b>

## Resumo

Neste trabalho foi realizado um estudo comparativo na avaliação das propriedades antichama obtidas através da incorporação de aditivos organofosforados em uma matriz de polipropileno. As amostras foram processadas em uma câmara de mistura interna e posteriormente injetadas para confecção dos corpos de prova. As blendas foram caracterizadas através de ensaios de resistência mecânica (dureza e impacto), análises térmicas (análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e calorimetria de fluxo de combustão por pirólise) e ensaio de chama segundo a norma UL-94. Todas as formulações apresentaram melhora no desempenho antichama, porém somente quando teores elevados dos aditivos *9,10dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide* (DOPO) e *triphenyl phosphate* (TPP) foram introduzidos foi possível obter aprovação no teste UL-94. De um modo geral, a incorporação dos aditivos provocou diminuição na estabilidade térmica do polipropileno, avaliada mediante análise termogravimétrica. O polipropileno contendo o aditivo Melapur mostrou-se superior em termos de resistência mecânica, porém, devido a uma redução da fração cristalina na microestrutura, o restante das amostras foi afetado negativamente.

**Palavras-chave:** Aditivos. Antichama. Polímeros. Polipropileno. Organofosforados.



## Abstract

In this work, a comparative study was carried out to evaluate the flame-retardant properties obtained through the incorporation of organophosphorus additives in a polypropylene matrix. The samples were processed in an internal mixing chamber and subsequently injected to prepare the specimens. The blends were characterized by mechanical resistance tests (hardness and impact), thermal analyses (thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and microscale combustion calorimetry) and flame-test in accordance with the UL-94 standart. All formulations showed an improvement in the anti-flame performance, but only when high levels of the 9,10dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) e triphenyl phosphate (TPP) additives were introduced, it was possible to obtain approval in the UL-94 test. In general, the incorporation of the additives caused a decrease in the thermal stability of the polymer, as evaluated by thermogravimetric analysis. The polypropylene containing the Melapur additive showed an improvement in terms of mechanical resistance, however, due to a reduction of the crystalline fraction in the microstructure, the rest of the samples were negatively affected.

**Keywords:** Additives. Flame-retardant. Polymers. Polypropylene. Organophosphorus.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da ciência e da tecnologia dos polímeros categorizou esta classe de materiais como um grande atrativo para a indústria. A versatilidade de monômeros existentes, além da possibilidade de síntese de copolímeros, formulação de blendas poliméricas e confecção de compósitos e nano-compósitos favorece a obtenção de um amplo número de materiais, cada qual com propriedades específicas e de interesse para diferentes áreas de aplicação (1). Assim sendo, os materiais poliméricos conseguem atender a uma grande área de interesse para diferentes aplicações no mercado.

Rapidamente os polímeros têm substituído materiais tradicionais como os metais, o vidro e a madeira nos mais diversos campos de aplicação, incluindo as indústrias automobilística, eletroeletrônica e da construção civil e em produtos com aplicações espaciais e militares (2).

Segundo dados da Associação Brasileira de Indústrias do Plástico (Abiplast), a produção brasileira de resinas poliméricas, nome dado aos polímeros logo após o seu processo de produção, alcançou cerca de 6,6 milhões de toneladas no ano de 2015, representando um faturamento de R\$ 62,2 bilhões e a geração de cerca de 326.000 empregos diretos e indiretos (3).

As resinas poliméricas sintetizadas não possuem, frequentemente, as características necessárias para a sua utilização para determinadas aplicações. Deste modo, desde o início do desenvolvimento da indústria de polímeros outras substâncias têm sido adicionadas a estes materiais no intuito de estabilizar o material durante e após o processamento e para modificar as propriedades da resina para uso em uma aplicação particular (2).

Estas substâncias, chamadas de aditivos, ou modificadores, compreendem todo e qualquer material adicionado a um polímero visando a uma aplicação específica. A característica dos polímeros de aceitarem uma grande variedade de aditivos é fundamentalmente importante, não só para melhorar suas propriedades físico-químicas, mas também para seu apelo visual, permitindo uma vasta gama de aplicações, tanto novas aplicações quanto para substituição de materiais tradicionais (4).

Os aditivos geralmente são fisicamente dispersos na matriz polimérica e não afetam significativamente a estrutura molecular do polímero, mas impactam profundamente na sua processabilidade e nas características finais do material. Como a maioria dos produtos orgânicos, os polímeros são, em maior ou menor grau, inflamáveis. Este fenômeno ocorre nos polímeros porque durante o aquecimento há a liberação de pequenas moléculas que atuam como combustíveis em presença do fogo. Em algumas aplicações é essencial se evitar a combustão, o que tem incentivado o desenvolvimento de formulações de aditivos retardantes de chama, reduzindo assim a probabilidade de combustão durante a fase de iniciação do fogo, bem como a velocidade de propagação da chama. Devido às crescentes exigências das normas de segurança, em algumas aplicações a inflamabilidade é uma das barreiras de utilização de certos polímeros (5).

Pesquisas europeias mostram que o risco de morte em incêndio é 30 vezes menor do que o risco de morte no sistema de transporte (em pesquisa americana essa relação chega a 60 vezes), ocorrendo as mortes por asfixia e nos primeiros minutos do sinistro. O risco à vida devido ao colapso estrutural, por ocorrência de um

incêndio, em edifícios dimensionados de maneira adequada à temperatura ambiente e equipados com os dispositivos apropriados de segurança, geralmente exigidos pelo poder público, é muito pequeno, senão desprezível. Para a sua avaliação, deve-se considerar: a probabilidade da ocorrência de início de incêndio, a probabilidade de que os meios de proteção ativa exigidos pela legislação não sejam eficazes e o incêndio se generalize, a probabilidade de que as rotas de saída não sejam adequadas e que pessoas fiquem presas na edificação -em locais não atingidos por fogo ou por fumaça- e a probabilidade de que a estrutura atinja o colapso devido à alta temperatura. Apesar do baixo risco de morte em incêndio, a proteção à vida humana deve ser sempre considerada no projeto de uma edificação (6).

Incêndios causados pela ignição e combustão de materiais poliméricos podem vir a resultar em grandes perdas para as indústrias, além de custar vidas e monumentos históricos. A história da prevenção de incêndios mostra que mais de 80% destes são causados por fontes de baixa energia de ignição (faíscas, fósforo aceso, cigarros). É indispensável, portanto, investigar a redução da inflamabilidade e combustibilidade de polímeros e desenvolver materiais à prova de fogo numa tentativa de oferecer soluções para este problema. Muitos países têm leis especiais limitando ou proibindo o uso de materiais poliméricos inflamáveis em construções civis e aplicações industriais, meios de transporte (carros, navios), produtos eletroeletrônicos e produtos de uso rotineiro. Estas medidas servem para intensificar a busca por novas soluções e para o desenvolvimento e implementação de materiais poliméricos à prova de fogo em vários campos, a fim de se evitar ou reduzir os danos causados pela combustão destes materiais (7).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 – Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal realizar um estudo comparativo na avaliação das propriedades de uma matriz de polipropileno obtidas a partir da incorporação de diferentes retardantes de chama: *9,10dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide* (DOPO), Fosfato de Trifenila (TPP) e Polifosfato de Melamina (Melapur).

### 2.2 – Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho na resistência à chama das amostras produzidas.
- Identificar se houve variação de propriedades mecânicas e/ou comportamentos diferentes frente à degradação térmica com a inclusão dos aditivos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 – Polipropileno

O polipropileno (PP) é um dos plásticos mais importantes do mundo contemporâneo, principalmente entre as resinas termoplásticas (aquelas que se deformam com o calor). Atualmente, o polipropileno é o terceiro plástico mais comercializado, atrás apenas do polietileno de baixa densidade PEBD e do PVC (do inglês *polyvinyl chloride*). Um estudo de mercado realizado pela agência de consultoria americana Ceresana aponta que, em 2013, a demanda mundial por PP foi superior a 55 milhões de toneladas (8).

#### 3.2 – Aplicações Práticas do Polipropileno

A maior utilização de materiais de baixa densidade, como polímeros e compósitos poliméricos, é um pré-requisito para os veículos leves do futuro. Dentre os polímeros mais utilizados, o polipropileno é um dos mais atraentes para a indústria automotiva (9).

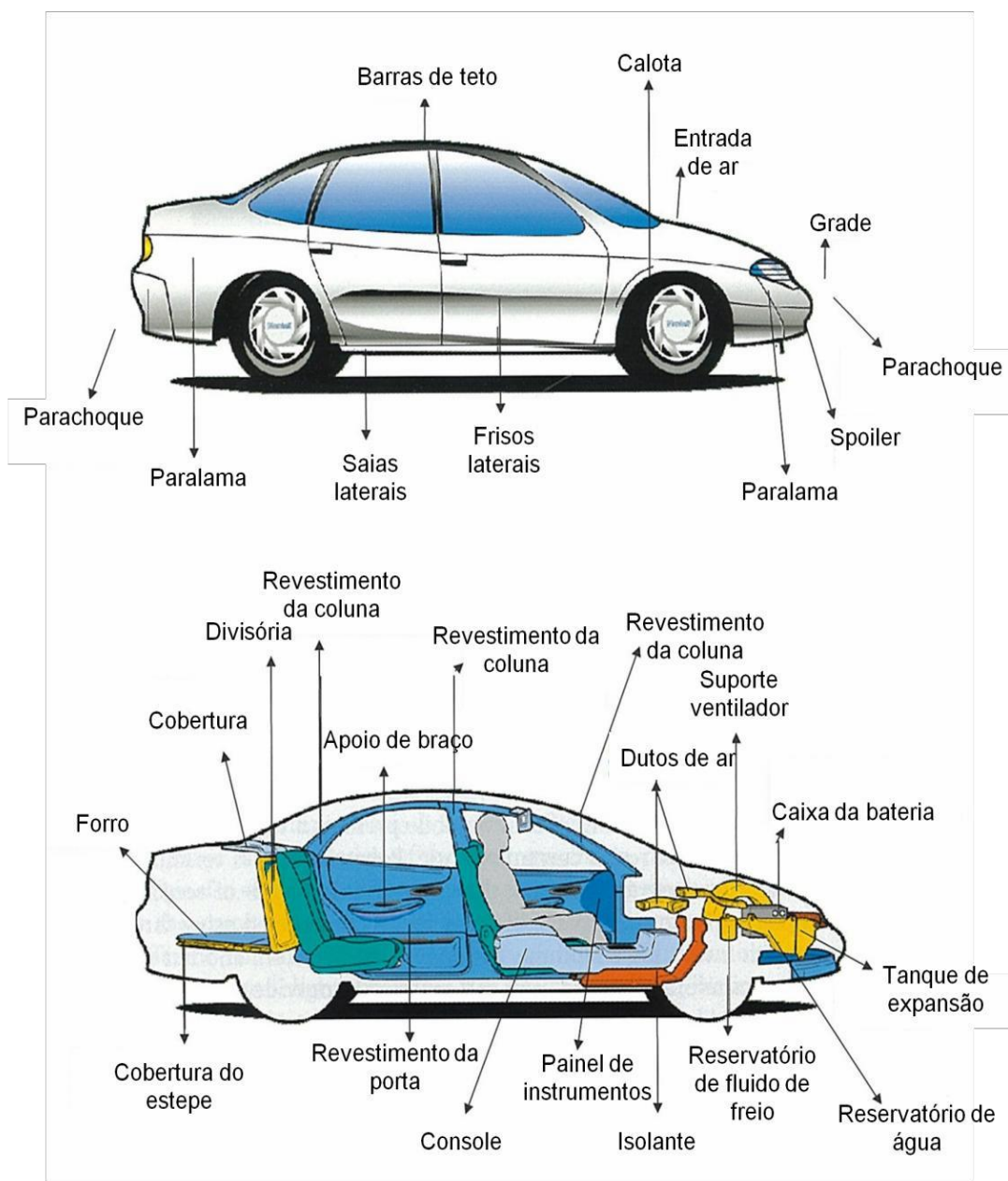
A necessidade de carros que consumissem menores quantidades de combustível -e que fossem eficientes, seguros e confortáveis- surgiu em 1973 e 1979 com as crises do petróleo. A partir daí, a indústria automobilística começou a substituir materiais tradicionais por materiais plásticos. Com as inovações de polímeros de alto desempenho (polímeros que possuem elevada resistência mecânica, térmica e química) as necessidades foram solucionadas e, hoje, o plástico constitui parte essencial dos automóveis (9).

Além da redução de peso, os materiais plásticos necessitam de menos energia para que possam ser produzidos, o que contribui para a redução das emissões de gases e resíduos. Outro ponto para o meio ambiente, é que esses materiais são mais duráveis, diminuindo a demanda de peças de reposição. Automóveis mais leves são mais eficientes energeticamente e, por isso, têm menor consumo de combustível, gerando menos resíduos e emissões (9).

O PP pode ser utilizado tanto no interior dos veículos, quanto no exterior e dentro do capô. Entre as aplicações no interior dos carros estão os painéis de instrumentos, painéis das portas, revestimentos e consoles. Essas partes representam a maioria dos componentes que estão visíveis dentro do carro. No exterior dos veículos pode ser utilizado em para-choques, grades, entre outros. Também é utilizado nas caixas das baterias, reservatórios de água e proteções embaixo do carro contra impactos de pedras e rochas (10). A **Figura 1** mostra muitas aplicações automotivas onde o polipropileno pode ser empregado.

Nas últimas décadas, os polímeros têm sido cada vez mais solicitados também na indústria da construção civil, e de forma concomitante, a eficiência desses materiais está invadindo os projetos de edifícios, buscando substituir materiais considerados até então, de maior nobreza. Para ter-se ideia da importância dos polímeros (plásticos) na construção civil, estes materiais detêm seu segundo maior mercado neste setor, perdendo apenas para o de embalagens, quanto à utilização como matéria-prima. Os polímeros desempenham um papel de importância crescente na construção civil, quer quantitativa quer qualitativamente. Os materiais poliméricos têm um leque vasto de aplicações, por exemplo, o revestimento de pavimentos, acabamento interior

de paredes, canalizações, artigos sanitários, colas e mastiques, estores, corrimãos, acessórios de iluminação, puxadores, fechos, caixilharias ou em cofragens (11).



**Figura 1** - Aplicações do PP em automóveis (10).

Parte do concreto utilizado na construção do novo estacionamento do Aeroporto Internacional Tom Jobim, o Galeão, no Rio de Janeiro (RJ), foi substituída por esferas poliméricas. Conhecida como tecnologia Bubble Deck, as esferas não desempenham função estrutural, mas reduzem em até 25% a quantidade de concreto utilizada na obra e as lajes construídas ficam mais leves, porém com a mesma resistência de uma laje maciça. “O sistema é composto por esferas de polipropileno (resinas termoplásticas recicláveis), que reduzem a emissão de CO<sub>2</sub>, em média, em 46 kg por m<sup>2</sup> de laje construída, inseridas de forma uniforme entre duas telas de aço. Esse processo traz velocidade na execução da laje e simplificação dos materiais empregados, quando comparados com metodologias convencionais”, explica o diretor da Odebrecht Infraestrutura, Pedro Moreira,

responsável pela obra. A nova tecnologia será utilizada, pela primeira vez, em um projeto de infraestrutura aeroportuário no país. A obra faz parte do investimento de R\$ 2 bilhões do RIOgaleão, que serão investidos até abril de 2016 (12).



**Figura 2** – Tecnologia “Bubble Deck” utilizada na construção do estacionamento do Aeroporto Internacional Tom Jobim, no estado do Rio de Janeiro (12).

### 3.3 – Aditivação do Polipropileno

O crescente uso de materiais poliméricos, aliado às diversas tragédias que se sucedem a cada ano envolvendo incêndios em ambientes domésticos ou coletivos, tem colocado em evidência a necessidade urgente de se estabelecer códigos, leis e normas que permitam cobrir as carências de orientação, fiscalização e controle quanto ao uso de polímeros tanto em materiais de construção, quanto em móveis, equipamentos e acessórios que preenchem as diferentes edificações. Os incidentes envolvendo incêndios em ambientes domésticos ou coletivos têm aumentado em consonância com o aumento do consumo de materiais plásticos em ambientes fechados (13,14). Diante deste contexto, os estudos relacionados à aditivação polimérica para modificação das características de inflamabilidade dos polímeros adquirem grande importância.

Um caso de incêndio ocorrido recentemente num posto de serviço construído com a tecnologia Wall System, pôs a prova o material. Os painéis de Wall System são formados por estruturas sanduíches, com lâminas de material polimérico reforçadas com fibras de vidro. Durante o incidente, apenas parte da estrutura foi atingida, não havendo propagação de chama para o restante da edificação e o fogo foi extinto sem grandes danos, devido à alta resistência ao fogo do material estrutural utilizado (15). Esta tecnologia tem sido vendida



no mercado nos últimos cinco anos, e comprova a importância do desenvolvimento de materiais resistentes à chama, e a eficácia dos mesmos.

O uso massivo de materiais poliméricos em nossa vida cotidiana é impulsionado cada vez mais pela sua notável combinação de propriedades, baixo peso e facilidade de processamento. No entanto, os polímeros também são conhecidos por sua inflamabilidade relativamente alta; mais frequentemente acompanhada pela produção de gases corrosivos ou tóxicos e fumaça durante combustão (16).

Frente à crescente utilização de materiais poliméricos tanto na indústria automotiva, como também em outras aplicações, como por exemplo, na construção civil, em especial o polipropileno, é conveniente inferir que há uma urgência na necessidade de se estudar as características de inflamabilidade destes materiais, para que sejam geradas informações que possam dar amparo à criação de códigos e leis de orientação e controle do uso destes materiais. Torna-se de interesse da comunidade científica e das indústrias, portanto, o estudo das características de inflamabilidade destes materiais, a fim de aprimorar as suas propriedades antichama e estender o seu campo de aplicações para diversas áreas (1).

Em geral, a aditivação de polímeros com agentes antichama serve para limitar o risco de fogo e a sua propagação. Os aditivos são incorporados na matriz do polímero para aumentar o tempo de ignição, melhorar a auto-extinguibilidade do polímero, diminuir a taxa de liberação de calor durante combustão e evitar a formação de gotas inflamáveis (16).

### 3.4 - Combustão dos Polímeros

Devido à sua estrutura química, composta principalmente de carbono e hidrogênio, os polímeros são altamente combustíveis (17).

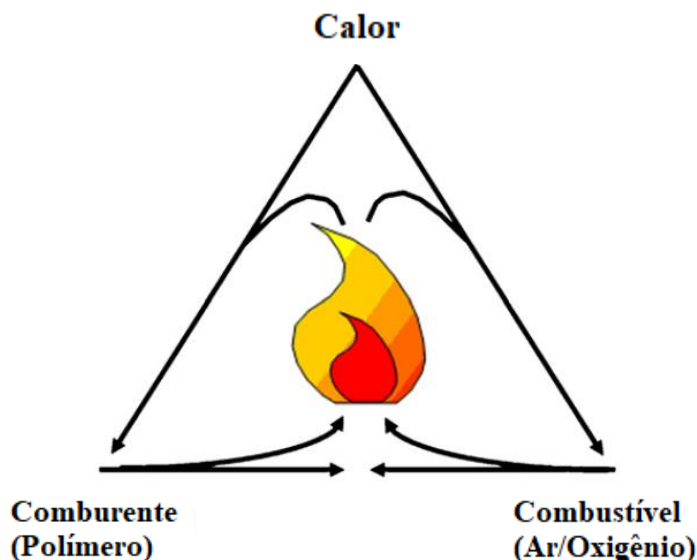
A reação de combustão envolve dois fatores: um ou mais comburentes (agentes redutores) e um combustível (agente oxidante). O combustível é geralmente o oxigênio no ar. O processo todo geralmente começa com um aumento na temperatura do material polimérico devido a uma fonte de calor, a tal ponto que ele induz à cisão de ligações do polímero. A fração volátil dos fragmentos poliméricos resultantes difunde-se no ar e cria uma mistura gasosa combustível (também chamada de combustível). Esta mistura gasosa entra em ignição quando a temperatura de autoignição (definida como a temperatura na qual a energia de ativação da reação de combustão é obtida) é alcançada, liberando calor. Alternativamente, o combustível também pode entrar em ignição a uma temperatura mais baixa (chamado de “flash point”) após reação com uma fonte externa de energia intensa (faísca, chama, etc.) (16).

A vida útil do ciclo de combustão depende da quantidade de calor liberado durante a combustão do combustível. Quando a quantidade de calor libertado atinge certo nível, novas reações de decomposição são induzidas na fase sólida e, portanto, mais combustíveis são produzidos. O ciclo de combustão é assim mantido, e chamado de triângulo de fogo, conforme mostrado na **Figura 3** (16).

Este processo global é complexo e envolve várias reações e fenômenos de transporte nas fases sólida, gasosa e interfacial. O aquecimento pode ser causado por uma contribuição de energia térmica de uma fonte de calor externa (radiação, convecção ou condução), por um processo químico induzido no interior do material



(fermentação, oxidação, etc.) ou pela exotermicidade da reação de combustão iniciada. Em polímeros, a quantidade de energia necessária para iniciar combustão varia em função das características físicas do material. Por exemplo, durante o aquecimento de produtos semicristalinos termoplásticos, o polímero amolece, derrete e escorre. A energia armazenada pelo polímero durante estes processos depende tanto da sua capacidade de armazenamento de calor e da sua entalpia de fusão e grau de cristalinidade. Portanto, o aumento da temperatura do polímero e da taxa relacionada depende primeiramente do fluxo de calor, da diferença de temperatura devido à exotermicidade das reações envolvidas, e do calor específico e da condutividade térmica do termoplástico semicristalino. Em contrapartida, no caso dos termoplásticos amorfos e da maioria dos termofixos, devido à ausência de um ponto de fusão, a etapa de aquecimento conduz diretamente à decomposição do polímero (10).



**Figura 3** - Ciclo de combustão: triângulo do fogo (10).

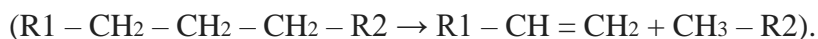
A decomposição térmica de um polímero (isto é, dissociação da ligação covalente) é um fenômeno endotérmico, que requer uma entrada de energia. A energia fornecida ao sistema deve ser maior que a energia de ligação entre os átomos ligados covalentemente (200–400 kJ/mol para a maioria dos polímeros C – C). O mecanismo de decomposição é altamente dependente das ligações mais fracas, e também da presença ou ausência de oxigênio nas fases sólida e gasosa. Geralmente, a decomposição térmica é o resultado de uma combinação dos efeitos do calor e do oxigênio. Podemos, portanto, distinguir entre a degradação térmica não oxidante e a degradação térmica oxidante (17).

A degradação térmica não oxidante é geralmente iniciada por cisão da cadeia sob o efeito simples da temperatura (pirólise). Essa cisão envolve diversos graus de despolimerização do material. A cisão inicial depende de vários fatores: a presença de átomos de oxigênio na cadeia e nos resíduos catalisadores, antigos resíduos de oxidação, defeitos químicos nas cadeias poliméricas e a existência de ligações fracas ao longo da cadeia, particularmente no final, o que pode iniciar reações de descompactação (16).

A cisão da cadeia pode ocorrer de duas maneiras:

- Pela formação de radicais livres ( $R1 - CH_2 - CH_2 - R2 \cdot + \cdot R1 - CH_2 + CH_2 - R2$ ), neste caso, a reação não para neste estágio porque esses radicais começam uma reação em cadeia /cascata, que ocorre tanto sob condições oxidantes quanto não oxidantes.

- Pela migração de átomos de hidrogênio e a formação de duas moléculas estáveis, uma das quais tem uma ligação duplo carbono-carbono reativa.



### 3.5 – Combustão do Polipropileno

Muitos plásticos são inerentemente inflamáveis devido às suas origens na fabricação de petróleo. O polipropileno se inflama quando em contato com uma chama e queima com uma chama levemente luminosa, mesmo depois que a fonte de ignição é removida. O derretimento ocorre devido ao alto calor da chama, produzindo gotas flamejantes (20).

O polipropileno começa a se decompor em temperaturas que variam de 320 a 400°C, formando produtos de decomposição gasosa que iniciam a combustão. Apenas pequenas quantidades de fuligem são formadas durante a combustão de polipropileno. A fuligem é composta de compostos aromáticos derivados da decomposição de polímeros, como o SAN (do inglês *styrene-acrylonitrile resin*) ou o éter polifenileno, que contêm anéis aromáticos em sua estrutura molecular. Polímeros contendo oxigênio, como PPO (do inglês *poly(p-phenylene oxide)*) e policarbonato, tendem a se decompor para formar a camada carbonosa; o polipropileno, sem átomos de oxigênio em sua estrutura molecular, forma pouco resíduo carbonoso “char” durante a decomposição (20).

Embora o polipropileno represente mais um desafio na formulação de polímeros resistentes a chamas devido ao seu alto calor de combustão (45,80 kJ/g) e uma fraca formação de camada carbonosa, uma ampla variedade de sistemas eficazes de retardantes de chama estão disponíveis (21).

O PP coloca ainda mais dificuldades na resistência à chama à medida que apresenta uma alta cristalinidade. Níveis elevados de retardantes de chama são necessários na formulação de PP para atender aos padrões de aplicações, como na indústria eletrônica; 25% de retardante de chama é necessário em polipropileno, comparado a 10-20% para estirênicos ou termoplásticos de engenharia. Esses altos níveis de retardante de chama aumentam a fragilidade e prejudicam o desempenho mecânico do material. Os retardantes de chama também podem reduzir a capacidade de processamento e podem interferir na ação de outros aditivos, como por exemplo, aditivos foto-estabilizantes do tipo HALS (do inglês *hindered amine light stabilizer*) (20). A maioria dos retardantes de chama para polipropileno são sólidos que permanecem como tal na matriz polimérica, uma vez que o polipropileno, mesmo quando fundido, tende a ser um solvente fraco (22).

O uso de equipamento e metodologia de mistura adequados é importante para alcançar a dispersão de aditivos sólidos em pó. Níveis de carga mais altos, ou materiais finamente divididos que tendem a se reaglomerar, ou aqueles aditivos que têm suas estabilidades térmicas apenas ligeiramente acima das temperaturas de processamento, são particularmente desafiadores (21). O maior obstáculo para o formulador é

atender aos requisitos de resistência à chama com retenção aceitável de propriedades úteis e a um custo competitivo (23).

### 3.6 – Sistemas Retardantes de Chama

Os sistemas retardantes de chama destinam-se a inibir ou interromper o processo de combustão de polímeros descrito nos parágrafos anteriores. Em função da sua natureza, os sistemas retardantes de chama podem agir tanto fisicamente (por resfriamento, formação de uma camada protetora ou diluição do combustível) quanto quimicamente (reação na fase gasosa ou condensada). Eles podem interferir nos diversos processos envolvidos na combustão do polímero (aquecimento, pirólise, ignição, propagação da degradação térmica). Os principais modos de ação dos sistemas retardadores de chama são relatados e discutidos abaixo (18,19).

- Ação Física: A decomposição endotérmica de alguns aditivos retardantes de chama induz uma diminuição da temperatura pelo consumo de calor. Isso envolve o resfriamento do meio reacional abaixo da temperatura de combustão do polímero. Nesta categoria, podemos mencionar a alumina tri-hidratada ou o hidróxido de magnésio. Quando os retardadores de chama se decompõem, com a formação de gases inertes ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ , etc.), a mistura de gases combustíveis é diluída, o que limita a concentração de reagentes e possibilidade de ignição. Além disso, alguns aditivos retardantes de chamas levam à formação de uma camada protetora sólida ou gasosa entre a fase gasosa onde a combustão ocorre e a fase sólida onde a degradação térmica ocorre. Uma camada protetora limita a transferência de matéria, tais como gases voláteis combustíveis e oxigênio. Como resultado, a quantidade de gases de decomposição produzidos é significativamente diminuída. Além disso, os gases combustíveis podem ser fisicamente separados do oxigênio, o que impede a sustentação do processo de combustão (16).

- Ação Química: O retardamento da chama através da modificação química do processo de combustão pode ocorrer na fase gasosa ou condensada. O mecanismo de radicais livres do processo de combustão pode ser interrompido pela incorporação de aditivos retardantes de chama que preferencialmente liberam radicais específicos (por exemplo,  $Cl\cdot$  e  $Br\cdot$ ) na fase gasosa. Estes radicais podem reagir com espécies altamente reativas (tais como  $H\cdot$  e  $\cdot OH$ ) para formar moléculas menos reativas ou mesmo inertes. Esta modificação do caminho da reação de combustão leva a uma diminuição acentuada na exotermicidade da reação, levando a uma diminuição da temperatura e, portanto, a uma redução no combustível produzido. Na fase condensada, dois tipos de reações químicas desencadeadas por retardantes de chama são possíveis: primeiro, os retardantes de chama podem acelerar a ruptura das cadeias poliméricas. Neste caso, o polímero escorre e, assim, afasta-se da zona de ação da chama. Alternativamente, o retardante de chama pode causar formação de um carbonizado (talvez também expandido) ou camada vítrea na superfície do polímero por transformação química das cadeias poliméricas degradadas. Este carbonizado ou camada vitrificada atua como uma camada de isolamento físico entre a fase gasosa e a condensada (16).

### 3.7 – Classificação dos Sistemas Retardantes de Chama

Retardantes de chama podem ser classificados em duas categorias (16):

- Aditivos retardantes de chama: estes são geralmente incorporados durante o processo de transformação e não reagem neste estágio com o polímero, mas apenas a temperaturas mais altas, no início de um incêndio; eles são geralmente cargas minerais, híbridos ou compostos orgânicos, que podem incluir macromoléculas.

- Retardantes de chama reativos: ao contrário dos aditivos retardantes de chama, estes geralmente são introduzidos no polímero durante a síntese (como monômeros ou polímeros precursores) ou em um processo pós-reação (por exemplo, via enxerto químico ou grafitização). Tais retardantes de chama são integrados nas cadeias poliméricas.

### 3.8 – Sistemas Retardantes de Chama para Polipropileno

A aplicação de uma abordagem de sistemas (otimização de combinações de aditivos) e o uso de sinergismo, parecem oferecer soluções úteis (20,21).

A resistência à chama do PP pode ser obtida de uma das seguintes maneiras (24,25):

- Mudando as reações de pirólise para formar a camada carbonosa que irá bloquear a transformação de calor e, portanto, reduzir a formação de voláteis e proteger o polímero da oxidação subsequente. Este método representa desafios reais para o PP porque o polímero não tem cadeias laterais reativas, impedindo assim a formação de camada após a eliminação destes grupos;

- Inibindo os radicais iniciadores nas zonas pré-chama e chama; tipicamente, aditivos à base de halogênio-antimônio são eficazes aqui;

- Adicionando alguns aditivos inorgânicos hidratados que se decompõem endotermicamente e liberam água, e assim retiram o calor do substrato e diluem os voláteis combustíveis;

- Modificando a estrutura química do polímero para alterar o seu processo de decomposição e / ou para melhorar a compatibilidade com outros retardantes de chama;

- Por adição de aditivos formadores de camada carbonosa preferencialmente com uma propriedade intumescente.

Um retardante de chamas aceitável para polipropileno deve ter as seguintes características:

- Deve ser termicamente estável até a temperatura normal de processamento de polipropileno (260°C).

- Deve ter compatibilidade com o PP e não possuir propriedades de lixiviação e migração.

- O aditivo deve reter suas propriedades retardantes de chama.

- Também deve reduzir a toxicidade do gás e da fumaça durante a queima a um nível aceitável.

- Deve estar presente em um nível relativamente baixo (tipicamente menor que 10% w/w) para minimizar seu efeito nas outras propriedades (mecânicas, ópticas, etc) bem como no custo.

Muitas cargas e aditivos inertes, como o talco,  $\text{CaCO}_3$  e argilas, podem agir como retardantes de chama ou dissipadores térmicos. Em cargas elevadas (40% em peso), eles levam à diluição em massa e retardam a geração de calor, promovendo carbonização e redução da inflamabilidade e geração de fumaça (26).

A geração de gases combustíveis voláteis também pode ser evitada protegendo a superfície contra o calor da chama por uma barreira térmica tal como um revestimento intumescente. (26).

Os supressores de fumaça também são importantes aditivos na retardação do fogo. Resultante de uma combustão incompleta, a fumaça opaca pode evoluir. Isso leva ao pânico e pode retardar o progresso dos bombeiros em um caso de incêndio. Aditivos, como óxidos de antimônio, boratos de metais, hidratos de magnésio ou alumínio e oxicloretos de magnésio, são usados como cargas e retardantes de chama, mas eles também são bons supressores de fumaça. (26).

Cinco tipos principais de sistemas retardantes de chama genéricos para inclusão em matrizes de polipropileno foram identificados como aqueles contendo halogênios, fósforo, óxidos de metais hidratados, silício e também as formulações retardantes de chama de nanocompósitos mais recentemente desenvolvidas (27).

Outra importante categoria de retardantes de chama são os intumescentes, que incham quando expostos ao fogo ou ao calor, formando uma camada carbonosa espumosa e porosa; a camada carbonosa expandida agindo como uma barreira ao calor, ao ar e aos produtos de pirólise (27).

Retardantes de chama podem atuar em diferentes estágios do processo de combustão; portanto, em muitos casos, uma combinação de retardantes de chama é empregada. Às vezes, um efeito sinérgico pode ser observado. Por exemplo, óxidos de antimônio atuam como sinergistas e fortalecem o efeito de compostos halogenados orgânicos. Outros sinergistas comumente usados são compostos de boro, óxidos de titânio, óxidos de molibdênio, óxidos de zinco, silicatos, halogênios fosforados, etc. Os sinergistas são usados por razões econômicas ou para obtenção de propriedades de interesse dos plásticos (27).

Para retomar esta classificação, a **Tabela 1** apresenta os diferentes modos de ação dos retardantes de chama nas fases condensada e gasosa. A seguir, foi introduzida uma breve descrição das diferentes categorias de retardantes de chama utilizados na indústria para o polipropileno:

### 3.8.1 - Aditivos Retardantes de Chama Halogenados

A eficácia dos retardantes de chama halogenados depende do tipo de halogênio. Flúor e compostos à base de Iodo não são usados porque eles não interferem no processo de combustão do polímero. Compostos fluorados são mais termicamente estáveis do que a maioria dos polímeros e não liberam radicais halógenos na mesma faixa de temperatura ou abaixo da temperatura de decomposição dos polímeros. Compostos iodados são menos termicamente estáveis que a maioria dos polímeros comerciais e, portanto, liberam espécies halogenadas durante o processamento de polímeros. Bromo e Cloro, devido a sua baixa energia de ligação com átomos de

carbono, podem ser prontamente liberados e participam do processo de combustão, especialmente com o mecanismo de radicais livres discutido anteriormente que ocorre na fase gasosa (14).

**Tabela 1** – Diferentes modos de ação dos retardantes de chama nas fases condensada e gasosa (27).

<b>Fase condensada</b>	
Modo de ação	Agente antichama
Degradação endotérmica	Al(OH) <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , ...
Diluição	Cargas inertes: Talco, CaCO <sub>3</sub> , ...
Escudo térmico	Sistemas intumescentes
<b>Fase gasosa</b>	
Modo de ação	Agente antichama
Inibição de radical	Compostos halogenados, espécies fosforadas, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /compostos halogenados, ... Produtos podem incluir: CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HX, ...

Formulações retardantes de chama para PP têm sido estudadas por quase 40 anos e a primeira patente foi provavelmente aquela publicada em 15 de setembro de 1964 por Blatz, na qual matrizes de PP atingiram uma maior resistência à chama devido a incorporação de um composto de halogênio (1,2- dibromo-4- (a, b-di-bromoetilciclohexano) e o óxido metálico (Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>), um iniciador de radicais livres e um dispersante no fundido termoplástico (27).

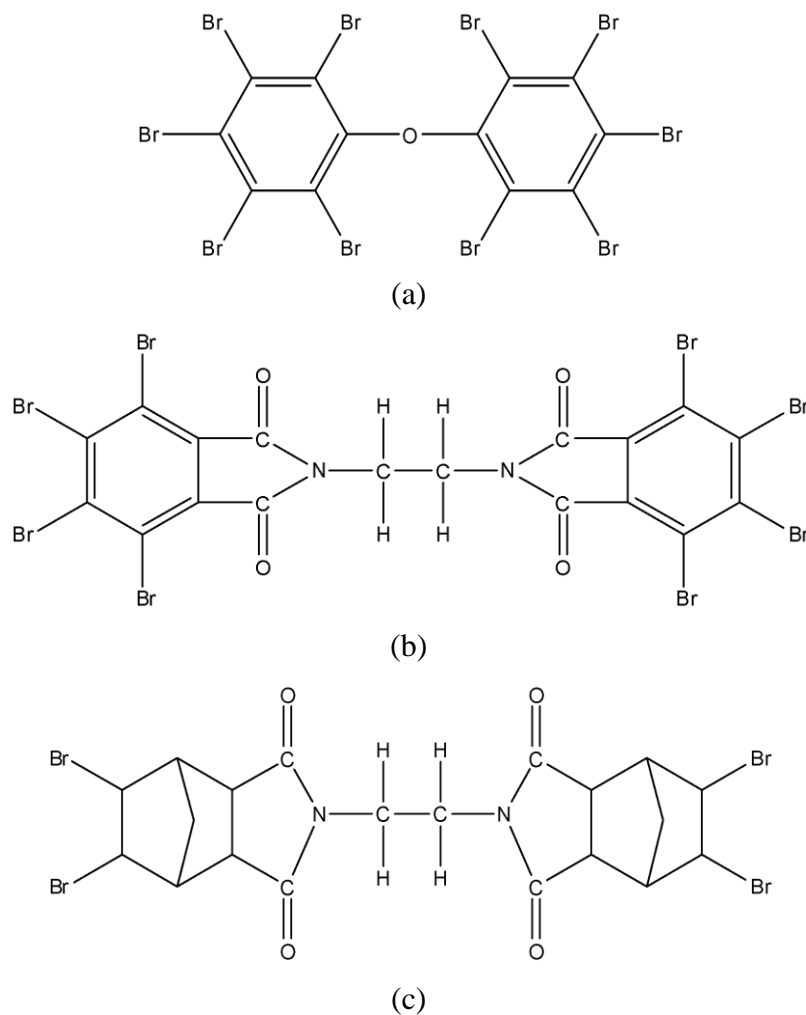
Com o desenvolvimento da sociedade e da ciência e tecnologia, os requisitos das pessoas para a tecnologia retardante de chama estão aumentando rapidamente, e os métodos de pesquisa e as tecnologias de retardantes de chama no mundo se tornam cada vez mais necessários (28). Atualmente, os retardantes de chama bromados são os retardantes de chama orgânicos com maior produção no mundo (29). As vantagens são:

- A quantidade de aditivo necessária para os materiais é baixa, portanto as propriedades físico-mecânicas e as propriedades elétricas dos materiais do substrato não serão prejudicadas severamente;

- Como a energia de ligação C-Br é baixa, a maioria dos retardantes de chama bromados se decompõe rapidamente no início do período de combustão, o que leva a uma alta concentração de HBr na fase gasosa e uma alta eficiência de retardante do chama.

Os retardantes de chama bromados podem ser alifáticos, aromáticos ou iônicos. Os bromo-aromáticos, como o óxido de decabromodifenilo, também chamado éter decabromodifenílico e o óxido de octabromodifenilo, são comumente utilizados em poliolefinas; bromo-alifáticos, tal como hexabromociclododecano estabilizado, também tem sido utilizados. Alguns bromados alifáticos e aromáticos usados em polipropileno são mostrados na **Figura 4**. O óxido de decabromodifenilo é insolúvel em polipropileno e atua como carga. Os bromo-aromáticos são termicamente mais estáveis do que os bromo-alifáticos, que podem se decompor durante o processamento; entretanto, os bromo-aromáticos são mais

suscetíveis à clivagem de ligação foto-iniciada e podem apresentar florescimento superficial. Os retardantes de chama bromados são geralmente pós brancos, com teores de bromo de até 85% (20).



**Figura 4** – Aditivos antichama bromados para PP. a) óxido de decabromodifenilo. b) etileno-bis(tetrabromo-ftalimida). c) N,N'-(Ethylene)bis(4,5-dibromohexahydro-3,6-methanophthalimide) (20).

Compostos cloro cicloalifáticos são utilizados como retardantes de chama em PP. Eles são comercializados como um sólido branco com 65% de cloro e são mais resistentes ao calor do que outros retardantes de chama clorados, como as parafinas cloradas (20).

### 3.8.2 - Aditivos Retardantes de Chama Fosforados

A gama de produtos retardantes de chama à base de fósforo é extremamente ampla, incluindo fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, óxidos de fosfina, fosfatos e fósforo vermelho. Estes agentes retardantes de chama fosforados podem ser usados como aditivos ou incorporados na cadeia polimérica durante sua síntese, e são conhecidos por serem ativos na fase condensada e/ou vapor (14).

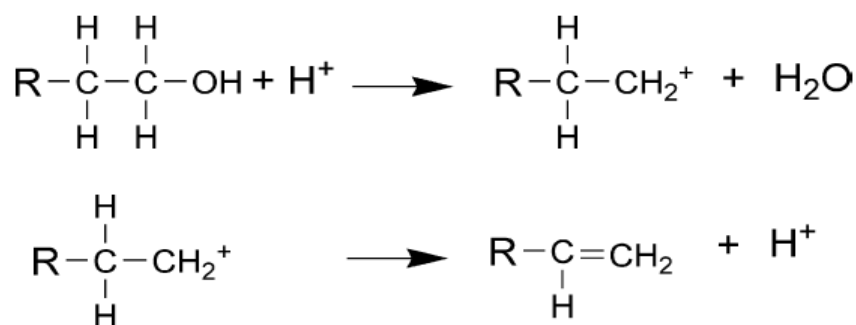
Na fase condensada, os retardantes de chama à base de fósforo são particularmente eficazes com polímeros contendo oxigênio (poliésteres, poliamidas, celulose, etc.) (30,31). Com a maioria deles, a decomposição térmica leva à produção de ácido fosfórico, que condensa prontamente para produzir estruturas de pirofosfato e liberar a água (14).

A água liberada dilui a fase gasosa oxidante. Além disso, o ácido fosfórico e o ácido pirofosfórico podem catalisar a reação de desidratação dos álcoois terminais levando à formação de carbocátions e ligações duplas carbono-carbono. Em altas temperaturas, isso pode resultar na geração de estruturas reticuladas ou carbonizadas (14).

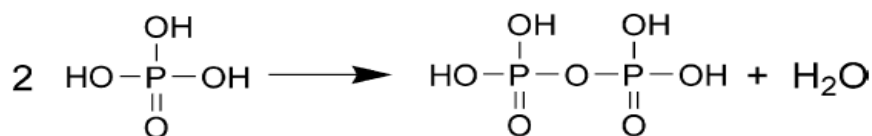
Em elevadas temperaturas, os ácidos orto- e pirofosfórico são transformados em ácido metafosfórico e seus polímeros correspondentes "(PO<sub>3</sub>H)<sub>n</sub>". Os ânions fosfato (piro- e polifosfatos) então participam, com os resíduos carbonizados, na formação do char. Esta camada carbonizada isola e protege o polímero das chamas e:

- limita a volatilização do combustível e impede a formação de novos radicais livres;
- limita a difusão de oxigênio, o que reduz a combustão; e
- isola o polímero do calor.

Os retardantes de chama à base de fósforo também podem volatilizar na fase gasosa para formar radicais ativos (PO<sub>2</sub>· PO· e HPO·) e funcionam como eliminadores de radicais H· e OH·. Compostos fosforados voláteis estão entre os inibidores de combustão mais eficazes já que os radicais à base de fósforo são, em média, cinco vezes mais eficazes do que os radicais bromo e 10 vezes mais eficazes do que os radicais cloro (32).



**Figura 5** – Formação da ligação dupla carbono-carbono após a desidratação dos grupos álcoois terminais (10).



**Figura 6** – Formação da estrutura do pirofosfato a partir da condensação do ácido fosfórico (10).

Os retardantes de chama à base de fósforo são significativamente mais eficazes em polímeros contendo oxigênio ou nitrogênio. Geralmente não são eficazes em materiais que não formam camada carbonosa durante a combustão, como poliolefinas; no entanto, tipos especiais contendo sais de fosfato podem ser usados em polipropileno. A fraca capacidade de formação de camada carbonosa do polipropileno requer que o aditivo em si seja uma fonte dessa camada; portanto altas concentrações (tipicamente 20% p / p) são necessárias para níveis aceitáveis de resistência à chama. Se o polímero não pode contribuir para a carbonização por causa da ausência de grupos reativos adequados, um co-aditivo altamente carbonizante tem que ser introduzido em combinação com o aditivo retardante de chama à base de fósforo. Este co-aditivo pode ser um poliol tal como



pentaeritritol (33). Alguns polímeros, como poliamidas ou poliuretanos, também podem ser usados como agentes de carbonização em sistemas retardantes de chama intumescentes (14).

Os compostos de fósforo podem ser halogenados para aumentar o efeito retardante de chama. Espécies contendo halogênios, geralmente em combinação com alguns retardantes de chama contendo fósforo e antimônio, geralmente atuam na fase de vapor capturando os radicais para interromper os processos químicos da chama oxidativa exotérmicos e, assim, suprimir a combustão (14).

### 3.8.3 - Aditivos Retardantes de Chama de Óxidos Metálicos Hidratados

Os dois retardantes de chama minerais mais usados são o tri-hidróxido de alumínio (ATH) e o di-hidróxido de magnésio (MDH).

A incorporação de óxidos metálicos hidratados age como um diluente de polímero e reduz a concentração de gases de decomposição. Cargas hidratadas também liberam gases não inflamáveis ou se decompõem endotermicamente para resfriar a zona de pirólise na superfície de combustão (34).

Para uma inibição eficaz da chama, o retardante de chama deve se decompor a uma temperatura similar àquela do polímero. O MDH, com uma faixa de temperatura de decomposição ( $T_d$ ) de 250-340°C, é comumente usado em PP ( $T_d$ ) 320–400°C; O uso de MDH requer cuidadosa atenção no processamento, uma vez que sua temperatura de decomposição também está na faixa de temperaturas de processamento de PP, sendo mais indicado para polímeros com temperaturas de processamento elevadas, como poliamidas e poliésteres (20, 35).

Altas cargas de MDH (50-65%) são necessárias para proteção adequada contra chamas em polipropileno. Em cargas mais baixas, funciona principalmente como um supressor de fumaça. As altas cargas exigidas podem afetar negativamente as propriedades de impacto. Como o polipropileno é apolar, tratamento de superfícies ou agentes de acoplamento, tais como ácidos graxos ou poliolefinas modificadas, são adicionados à formulação para melhorar o processamento e produzir misturas mais uniformes. O tratamento de superfície pode reduzir o pó e melhorar a translucidez, a umidade, a reologia e o desempenho do produto (20).

O ATH começa a se decompor em 230°C e contribui para o abaixamento da temperatura do material. O vapor de água liberado durante o processo de decomposição dilui os gases combustíveis na chama e age como um gás de proteção. Outro aspecto que contribui para o efeito antichama deste aditivo é a formação do trióxido de alumínio no processo de decomposição, e este óxido atua como uma camada protetora na superfície do material, reduzindo a difusão do oxigênio para o meio reativo e dificultando a troca de calor. No entanto, como a ATH é utilizada em grandes quantidades, ela atua também como carga e pode prejudicar propriedades mecânicas do material. É amplamente utilizada em termofixos, embora os tipos tratados com superfície sejam usados em polipropileno (20).

### 3.8.4 - Aditivos Retardantes de Chama de Silício

A adição de uma quantidade relativamente baixa de compostos de silício (silicones, sílicas, organossilanos, silsesquioxanos e silicatos) para polímeros tem sido relatada para melhorar substancialmente suas propriedades de resistência à chama através da formação de char na fase condensada e pela captura de

radicais ativos na fase de vapor. Eles podem ser usados como cargas incorporadas ao polímero, como copolímeros ou como a matriz polimérica principal. É interessante mencionar que a melhora das propriedades de resistência à chama com a adição de compostos baseado em Silício já foi revisada por Kashiwagi e Gilman, no ano de 2000 (36).

Retardantes de chama contendo Silício são considerados aditivos "ambientalmente amigáveis" porque seu uso é dito levar a uma redução do prejuízo no impacto do meio ambiente (37-41); contudo, pouco ou nenhuma evidência científica existe para suportar essa alegação.

Outras vantagens dos aditivos à base de silicone são que eles podem melhorar a resistência ao impacto dramaticamente e adicionar as propriedades convencionais de melhor maleabilidade, processabilidade, brilho e propriedades de isolamento elétrico (42).

### 3.8.5 - Aditivos Retardantes de Chama Nanométricos

Partículas nanométricas quando individualizadas e dispersas adequadamente em matrizes poliméricas são conhecidas por contribuir para o aprimoramento de propriedades térmicas, mecânicas e de resistência à chama. Elas permitem uma redução considerável da taxa de carregamento à medida que a área interfacial entre o polímero e a nanopartícula é aumentada consideravelmente (14).

Mais precisamente, a contribuição de cada tipo de nanopartícula para o aumento da resistência à chama varia e depende estritamente de sua estrutura química e de sua geometria. Três tipos diferentes de nanopartículas que são amplamente investigadas atualmente são (14):

- Materiais em camadas, como nanoargilas (por exemplo, montmorilonita: MMT), que são caracterizados por uma dimensão nanométrica, referidas como nanopartículas 2D;
- Materiais fibrosos, tais como nanotubos de carbono e sepiolite, que são caracterizados por estruturas alongadas com duas dimensões nanométricas e referidas como nanopartículas 1D;
- Materiais particulados, tais como oligoilsesquioxano poliédrico (POSS) e nanopartículas esféricas de sílica, que são caracterizados por três dimensões nanométricas e às vezes referidos como nanopartículas 0D.

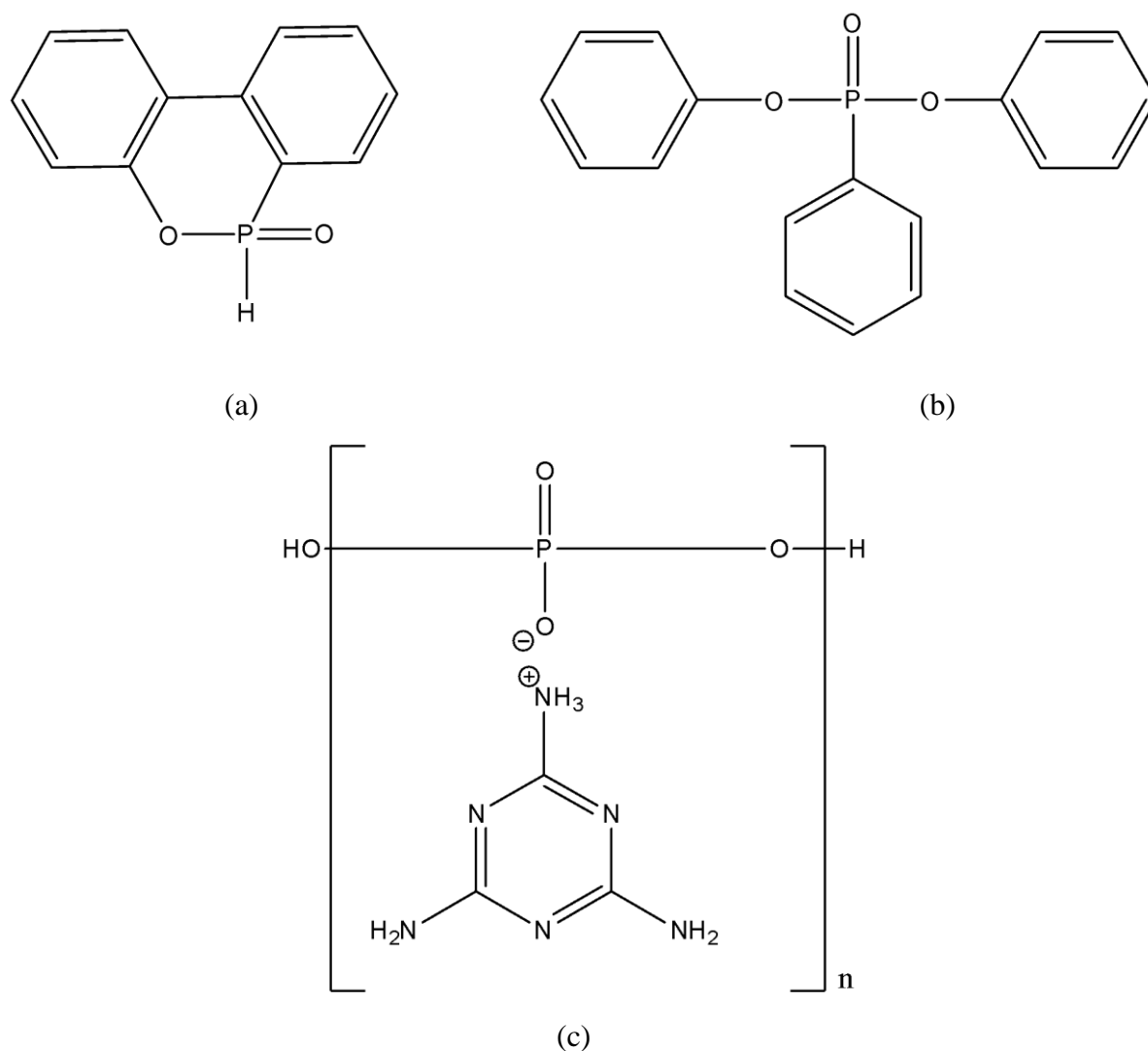
Como outros polímeros, existem dois tipos principais de retardantes de chama para o polipropileno: os tipos aditivo e reativo. Os retardantes de chama do tipo aditivo, geralmente incorporados ao polímero por meios físicos, têm sido amplamente utilizados e incluem muitas das formulações disponíveis dos aditivos do tipo antimônio-bromo, intumescentes e cargas hidratadas. No entanto, uma variedade de problemas pode surgir, como baixa compatibilidade, lixiviação e redução das propriedades mecânicas. Já a aplicação de retardantes de chama do tipo reativos envolve o projeto de novos polímeros intrinsecamente retardantes de chama ou a modificação de polímeros existentes por meio de copolimerização com uma unidade retardadora de chama na cadeia ou como um grupo pendente. No presente momento, o design de um polímero novo não possui versatilidade suficiente na fabricação e no processamento, e também é antieconômico, devido à despesa associada ao desenvolvimento de um novo material para uso. No entanto, os esforços de pesquisa substanciais

estão centrados nesta abordagem e os resultados mostram que a incorporação de até alguns por cento em peso da unidade nas cadeias de polímero pode levar a melhorias notáveis na resistência à chama geral do polímero (32).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 - Preparação das Formulações

Foi determinada a utilização de três diferentes aditivos organofosforados para compor o espaço amostral do estudo. A escolha dos aditivos utilizados justifica-se à medida que todos eles pertencem à mesma classe de aditivos antichama, o que facilita a comparação entre eles. A escolha dos aditivos foi limitada aos aditivos que estavam disponíveis no laboratório LAPOL. O nome e a estrutura química dos três aditivos empregados estão indicados na **Figura 7**.



**Figura 7** – Estrutura química dos aditivos empregados no estudo. a) 9,10dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO). b) Triphenyl phosphate (TPP). c) Melamine Polyphosphate (Melapur).

A concentração mássica de fósforo também foi variada para cada um dos aditivos, totalizando dez formulações diferentes, somando-se a formulação de polipropileno virgem (polipropileno não aditivado). A **Tabela 2** reúne todas essas informações, indicando o número total de formulações preparadas, bem como o tipo e o teor de aditivo utilizado em cada formulação.

**Tabela 2** – Tipo e teor de aditivos utilizados para a produção dos corpos de prova.

Tipo de aditivo utilizado	Teor de aditivo utilizado (%P)			Número de amostras
TPP (Fornecedor: TCI Chemicals)	1%	3%	5%	3
DOPO (Fornecedor: TCI Chemicals)	1%	3%	5%	3
Melapur 300 (Fornecedor: BASF)	1%	3%	5%	3
Sem aditivo		N.A		1
				Total: 10

O polímero virgem utilizado foi fornecido pela empresa Braskem (Código CP141). Tanto o polipropileno quanto o aditivo a ser utilizado em cada uma das formulações foram pesados em uma balança de precisão analítica em béqueres separados. Após isto, o aditivo e o polipropileno foram misturados em um único béquer e agitados mecanicamente para uma melhor homogeneização antes que a formulação pudesse ser alimentada na misturadora.

#### 4.1.1 - Misturadora

As principais condições operacionais atribuídas ao processamento das formulações preparadas neste estudo estão listadas na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Principais condições operacionais do processo de mistura.

Condições de processamento	
Velocidade nominal dos rotores	60 (rpm)
Temperatura da parede da câmara	170 (°C)
Massa da batelada	aprox. 55 (g)
Tempo processamento	8 (min)



**Figura 8** - Câmara de mistura Haake Rheomix OS (Thermo Scientific).

Após o processamento das formulações, a blenda fundida que sai da câmara de mistura (**Figura 9**) cristaliza e endurece.

Em seguida, a blenda teve que ser inteiramente reduzida a pedaços de granulometria inferior ao diâmetro do bico da injetora para a produção dos corpos de prova. Esta redução de granulometria foi feita através do auxílio de um alicate de corte.



**Figura 9** – Blenda fundida ao sair do interior da câmara de mistura.



**Figura 10** – Material fragmentado, pronto para ser alimentado na injetora para produção dos corpos de prova.

#### 4.1.2 – Injetora

O material fragmentado, conforme apresentado pela **Figura 10**, foi utilizado para a produção dos corpos de prova com as dimensões exigidas de acordo com a norma ASTM D256 para testes laboratoriais de ensaio de impacto.

O equipamento utilizado foi a HAAKE MiniJet II da Thermo Scientific (**Figura 11**), que é uma máquina de moldagem por injeção de pistão e fornece uma preparação de amostra eficiente para testar propriedades mecânicas e de medição reológica. As principais variáveis envolvidas no processo estão listadas na **Tabela 4**.

Alguns exemplos de corpos de prova injetados depois de prontos podem ser vistos na **Figura 12**. Foram confeccionados 11 corpos de prova para cada formulação, totalizando 110 corpos de prova.

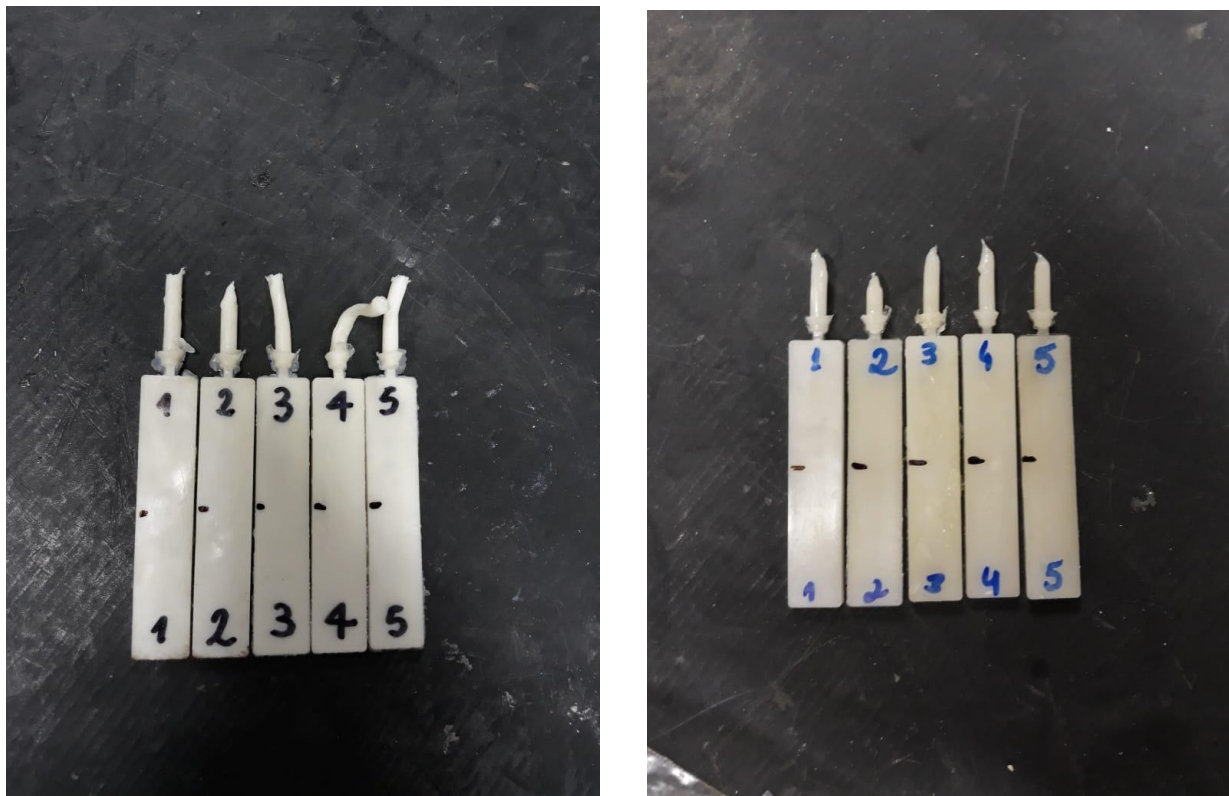


**Figura 11** – Injetora HAAKE MiniJetII (Thermo Scientific).

**Tabela 4** - Principais variáveis envolvidas no processo de injeção.

Temperatura do Cilindro (°C)	Temperatura do Molde (°C)	Pressão de Injeção (bar)	Tempo de Injeção (s)
182	50	400	10





**Figura 12** – a) Corpos de prova produzidos de PP + Melapur 1% (esquerda); b) Corpos de prova produzidos PP virgem (direita).

#### 4.2 – Caracterização dos Corpos de Prova

As amostras obtidas foram caracterizadas através de técnicas de análise termogravimétrica ou TGA (do inglês *thermogravimetric analysis*), calorimetria exploratória diferencial ou DSC (do inglês *differential scanning calorimetry*), calorimetria de fluxo de combustão de pirólise ou PCFC (do inglês *pyrolysis-combustion flow calorimetry*), ensaio de chama UL-94 (*Underwriters Laboratories*), ensaio de impacto Izod (ASTM-6512) e ensaio de dureza (ASTM D-2240).

##### 4.2.1 - Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, etc (43).

O ensaio foi realizado no equipamento TGA Q50, TA Instruments ® sob atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 20°C/min (da temperatura ambiente até 940°C), utilizando aproximadamente 10 mg de amostra.

##### 4.2.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial é definida como a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (44).

O ensaio foi realizado no equipamento de calorímetro diferencial de varredura da TA Instruments modelo Q20. A faixa de temperatura foi de -30°C a 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em fluxo de nitrogênio. A massa da amostra foi de aproximadamente 5 mg.

#### 4.2.3 - Teste de Dureza Shore (ASTM D-2240)

A maioria dos testes de dureza para materiais plásticos é baseado na resistência à penetração de um indentador que está sendo pressionado sobre superfície do material a uma carga constante (45).

A dureza dos materiais plásticos é mais comumente medida pelos testes de dureza Shore (durômetro) e Rockwell. A dureza Shore é o método preferido para borrachas/elastômeros e é também comumente utilizada para plásticos mais "macios" como, por exemplo, poliolefinas, polímeros fluorados e polímeros vinílicos (46).

A dureza Shore é uma medida indireta do módulo de Young e módulos relacionados de um material elastomérico ou de borracha (39). Para este ensaio foi utilizado o durômetro Bareiss, com suporte BS 61 II, na escala Shore D e foram realizadas cinco medidas para cada amostra.

#### 4.2.4 - Ensaio de Impacto Izod

O ensaio é baseado em um choque. Este impacto é caracterizado por fazer com que o corpo de prova se submeta a uma força brusca e repentina, a fim de rompê-lo. Este choque se caracteriza por uma transferência de energia muito rápida. O ensaio determina a quantidade de energia que o corpo absorve quando submetido a um choque, também conhecida como a tenacidade do material, bem como o comportamento do material de maneira frágil (47). O ensaio foi realizado em uma máquina de impacto Impactor II Impact Tester, Ceast®.

#### 4.2.5 - Calorimetria de Fluxo de Combustão por Pirólise (PCFC)

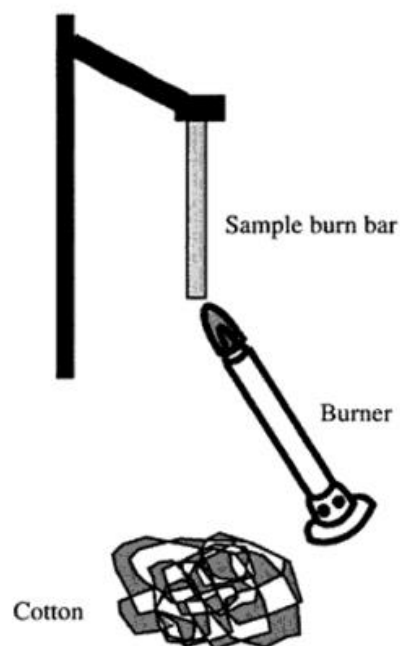
A calorimetria de fluxo de combustão por pirólise também conhecida como calorimetria de combustão em microescala ou MCC (do inglês *microscale combustion calorimetry*), demonstrou ser uma técnica de pequena escala muito valiosa para o mapeamento da inflamabilidade de diferentes materiais nos últimos anos. (48)

O PCFC foi escolhido pois é uma técnica de triagem rápida que requer apenas alguns miligramas de um polímero para teste e, muitas vezes, fornece ricos dados relacionados à combustão. O PCFC trabalha com um princípio de calorimetria de depleção de oxigênio, relacionado ao princípio de Hugget de que 1 kg de oxigênio consumido corresponde a 13,1 MJ de energia liberada para qualquer material orgânico (49). Inicialmente, uma amostra polimérica é rapidamente aquecida para um estado de pirólise controlada em uma atmosfera inerte de nitrogênio (método A: condições anaeróbicas) ou em uma mistura de nitrogênio e oxigênio (método B: condições aeróbicas), seguido por uma rápida oxidação em altas temperaturas (isto é, combustão) do pirolisado em excesso de oxigênio (49). No presente estudo, as condições operacionais estavam em conformidade com o método de teste A. Este método também é um padrão ASTM estabelecido para testar características de inflamabilidade de materiais sólidos (50). O PCFC é capaz de medir os seguintes parâmetros: pico da taxa de liberação máxima calor (PHRR); temperatura no pico da taxa de liberação de calor máxima (TPHRR); liberação total de calor (THR); capacidade de liberação de calor (HRC) e um percentual dos resíduos

de carvão. Os valores de HRC (isto é, a quantidade máxima de calor liberada por unidade de massa por grau de temperatura) podem servir como um indicador confiável da inflamabilidade de um polímero (49). O ensaio foi realizado no calorímetro PCFC, Fire Testing Technology ® modelo FAA. A massa das amostras foi de aproximadamente 4 mg e o teste foi conduzido de acordo com a norma ASTM D7309. O forno de combustão foi aquecido até 900°C. Na zona de pirólise, a taxa de aquecimento foi 60°C/min em atmosfera de nitrogênio. Os gases da pirólise foram completamente oxidados na zona de combustão do forno em uma atmosfera de nitrogênio/oxigênio (80 cm<sup>3</sup>/min e 20 cm<sup>3</sup>/min). A taxa de liberação de calor (HRR) foi calculada pelo consumo de oxigênio.

#### 4.2.6 - Ensaio de Chama UL-94

O teste UL 94 talvez seja o teste de queima de chama pequena mais utilizado. Ele fornece uma avaliação da inflamabilidade para uma variedade de materiais termoplásticos destinados ao uso em múltiplas aplicações em diversos segmentos do mercado. O padrão do UL 94 na verdade contém vários métodos de teste. O método mais comum é o método de queima vertical, onde uma amostra de teste (uma barra de 13 mm por 125 mm com espessura variável) é queimada enquanto suspensa 10 mm acima de um queimador de metano (bico de Bunsen) calibrado. A chama é aplicada a um total de cinco amostras de teste, duas vezes em cada amostra, por 10 segundos. A quantidade de tempo de queima é registrada após cada aplicação de chama para cada barra de teste. O desempenho é descrito através de uma das três classificações, V-0, V-1 ou V-2 (**Tabela 5**) dependendo do número de segundos de queima pós-chama para cada amostra, o tempo total de queima pós-chama para todas as amostras, o tempo de luminescência e a existência de partículas flamejantes que podem gotejar em um pedaço de algodão colocado sob as amostras de teste (51). A **Figura 13** mostra o padrão de teste vertical UL 94.



**Figura 13** – Desenho esquemático do teste de chama vertical UL-94 (51).

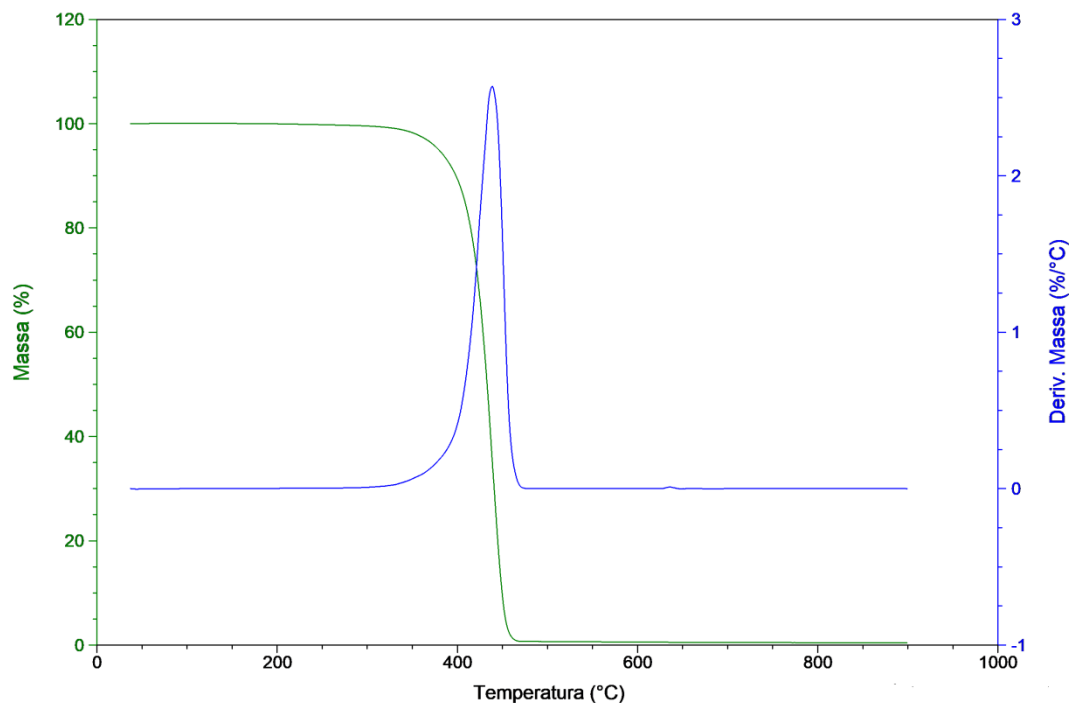
**Tabela 5** – Resistência à chama: Gradações V-0, V-1 e V-2.

Grau	Requisitos
V-0	<p>Os corpos de prova não queimam durante mais de 10 segundos, após a aplicação da chama.</p> <p>O total de tempos de combustão não deve exceder 50 segundos para cada série de 5 corpos de prova.</p> <p>Os corpos de prova não devem sofrer combustão até ao seu ponto de suporte (5 polegadas).</p> <p>Os corpos de prova não devem projetar partículas que provoquem a ignição do algodão colocado na base.</p> <p>Nenhum corpo de prova deve permanecer em combustão durante mais de 30 segundos, depois de removida a chama.</p>
V-1	<p>Nenhum corpo de prova deve permanecer em combustão chamejante durante mais de 30 segundos, depois de removida a chama.</p> <p>O tempo total de combustão não deve exceder 250 segundos em cada série de 5 corpos de prova..</p> <p>Os corpos de prova não devem sofrer combustão até ao seu ponto de suporte (5 polegadas).</p> <p>Os corpos de prova não devem projetar partículas que provoquem a ignição do algodão colocado na base.</p> <p>Nenhum corpo de prova deve permanecer em combustão com brilho durante mais de 60 segundos, depois de removida a chama.</p>
V-2	<p>Nenhum corpo de prova deve permanecer em combustão chamejante durante mais de 30 segundos, depois de removida a chama.</p> <p>O tempo total de combustão não deve exceder 250 segundos em cada série de 5 corpos de prova.</p> <p>Os corpos de prova não devem sofrer combustão até ao seu ponto de suporte (5 polegadas).</p> <p>Os corpos de prova podem projetar partículas que provoquem a ignição do algodão colocado na base.</p> <p>Nenhum corpoo de prova deve permanecer em combustão com brilho durante mais de 60 segundos, depois de removida a chama.</p>

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A **Figura 14** mostra a curva termogravimétrica, ou curva de TGA obtida para a amostra de PP virgem, bem como a derivada desta curva em relação à temperatura, ou DTG (do inglês *derivative thermogravimetry*).



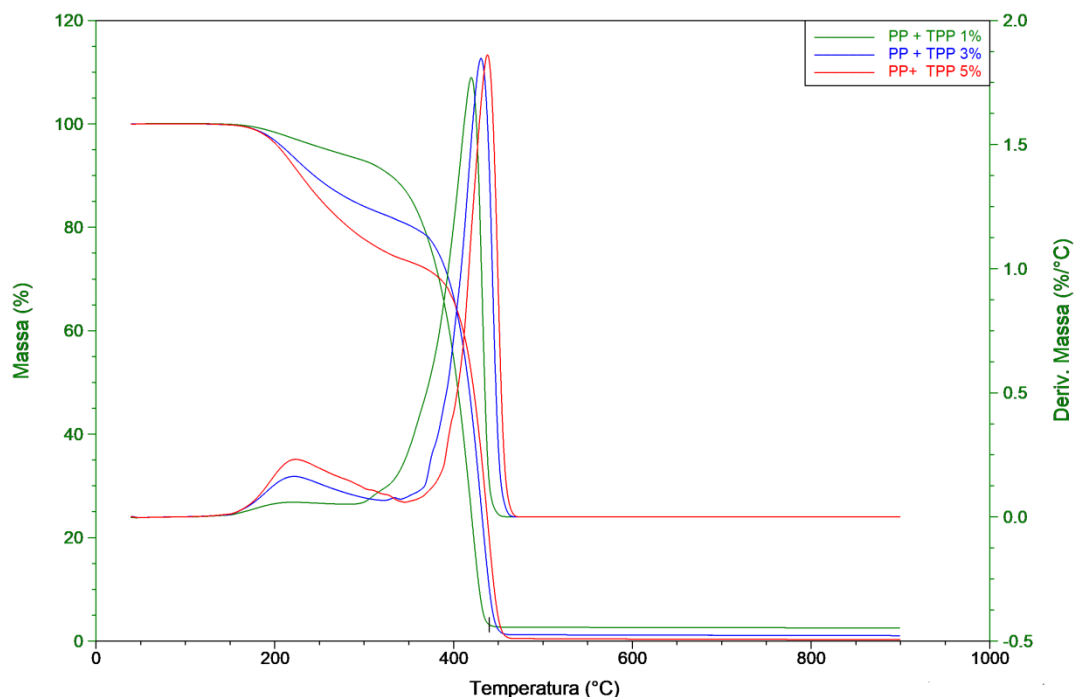
**Figura 14** – Termograma TGA obtido para as amostras de PP virgem.

Como pode ser visto, a degradação da amostra ocorre em apenas um evento, que coincide com a degradação do polímero. A **Tabela 6** relaciona as principais informações que foram obtidas através do termograma TGA para o PP virgem.

**Tabela 6** – Principais informações obtidas através do termograma TGA para a amostra de PP virgem.

Natureza da amostra	Massa da amostra	Temperatura inicial de decomposição (°C)	Temperatura final de decomposição (°C)	Resíduo (% massa)	Temperatura de degradação máxima (°C)
PP virgem	9,761mg	331	477	0,43	439

Para as formulações contendo o aditivo TPP, o termograma TGA obtido pode ser visto na **Figura 15**.



**Figura 15** – Termograma TGA obtido para as amostras de PP + TPP.

Pode observar-se a ocorrência de dois eventos distintos através da análise da curva de DTG: O primeiro pico corresponde à degradação do aditivo, que aumenta à medida que a fração molar do aditivo presente na amostra aumenta. O segundo pico corresponde à degradação térmica da resina polimérica. Nota-se que a temperatura inicial de degradação do polímero torna-se mais elevada à medida que a concentração de aditivo aumenta, indicando uma melhora na estabilidade térmica da resina com a incorporação de teores mais elevados de TPP. Porém, comparando-se estes valores com a amostra de PP virgem, os resultados são insatisfatórios.

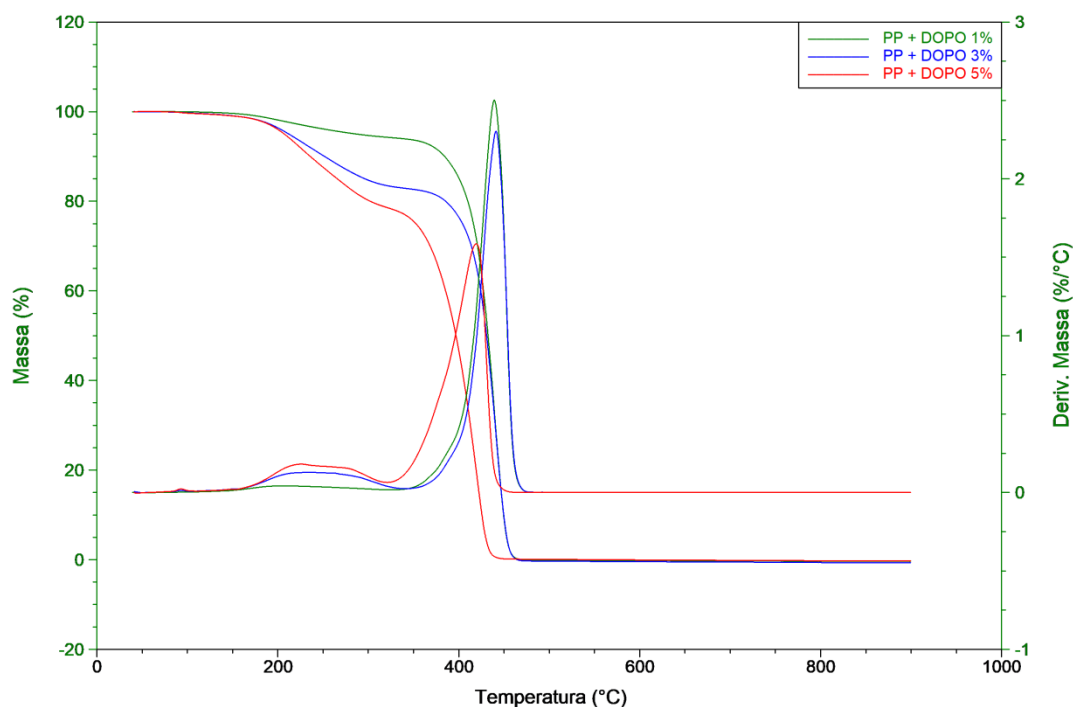
As temperaturas de decomposição do TPP e seus análogos são bastante inferiores à temperatura de processamento do PP, o que levou a uma decomposição parcial do aditivo durante o seu processamento, causando dificuldades na manufatura dos corpos de prova e, não garantindo, desta forma, que os corpos de prova fossem produzidos com uma composição química precisa. Como consequência, isto se refletiu em alguns resultados duvidosos como será discutido adiante.

Na **Tabela 7** é possível visualizar as principais informações que foram obtidas através da análise do termograma TGA para as formulações contendo o aditivo TPP.

**Tabela 7** – Principais informações obtidas através do termograma TGA para as amostras de TPP.

Natureza da amostra	Massa da amostra	Temperatura inicial de decomposição (°C)	Temperatura final de decomposição (°C)	Resíduo (% massa)	Temperatura de degradação máxima (°C)
TPP 1%	10,924mg	303	452	2,53	420
TPP 3%	9,457mg	344	466	1	431
TPP 5%	9,853mg	358	471	0,3	438

Para as formulações contendo o aditivo DOPO, os termogramas TGA obtidos são apresentados na **Figura 16**.



**Figura 16** – Termogramas TGA obtidos para as amostras de PP + DOPO.

Analogamente aos resultados obtidos pelo termograma TGA das amostras contendo TPP, a degradação das amostras contendo DOPO ocorre em dois eventos. O primeiro evento corresponde à degradação do aditivo, e o segundo evento corresponde à degradação térmica da resina polimérica.

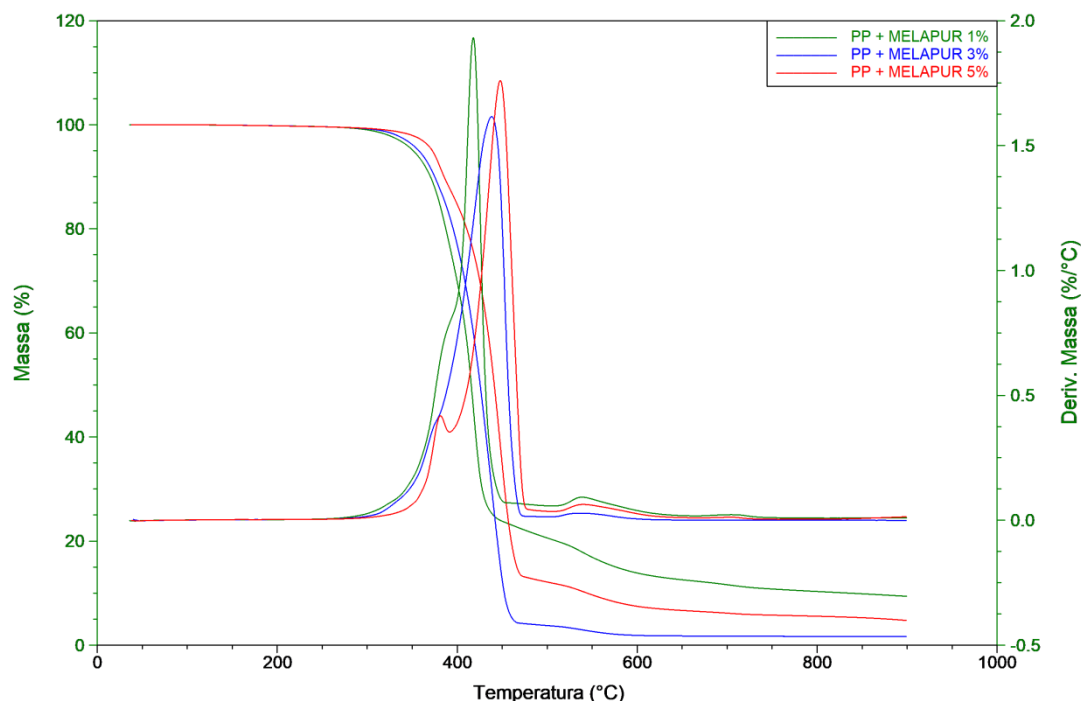
Inicialmente, a temperatura inicial de degradação do polímero tornou-se mais elevada com a incorporação do aditivo para as amostras contendo 1% e 3% em comparação com o polipropileno não aditivado. Porém, uma redução da estabilidade térmica foi evidenciada na amostra contendo 5% de aditivo em relação às amostras com concentrações menores. Deste modo, fica evidente que existe uma proporção ótima de aditivo a ser utilizado, e que ela está situada entre 3 e 5%.

Na **Tabela 8** é possível visualizar as principais informações que foram obtidas através do termograma TGA para as formulações contendo o aditivo DOPO.

**Tabela 8** – Principais informações obtidas através do termograma TGA para as amostras de DOPO.

Natureza da amostra	Massa da amostra	Temperatura inicial de decomposição (°C)	Temperatura final de decomposição (°C)	Resíduo (% massa)	Temperatura de degradação máxima (°C)
DOPO 1%	10,154mg	353	472	0,01	439
DOPO 3%	10,264mg	370	475	0,01	441
DOPO 5%	10,270mg	330	454	0,01	419

Por fim, foram analisados os termogramas TGA obtidos para as amostras contendo o aditivo Melapur (Figura 17).



**Figura 17** – Termogramas TGA obtidos para as amostras de PP + Melapur.

O Melapur começa a degradar a uma temperatura muito superior em relação aos outros aditivos testados. Este aditivo foi desenvolvido especialmente para aplicações em polímeros que apresentam temperaturas elevadas de processamento (43).

A degradação das amostras ocorre em dois eventos, similarmente às outras amostras aditivadas.

A influência do aditivo na estabilidade térmica do polímero foi insatisfatória para os teores de 1% e 5%, pois a amostra começou a degradar em temperaturas mais baixas em relação à amostra de PP virgem, enquanto que para a amostra contendo 3% houve uma pequena melhora, com a temperatura inicial de degradação sendo superior à temperatura inicial de degradação do polímero não aditivado.

Na **Tabela 9** é possível visualizar as principais informações que foram obtidas através da análise do termograma TGA para as formulações contendo o aditivo Melapur.

**Tabela 9** – Principais informações obtidas através do termograma TGA para as amostras de Melapur.

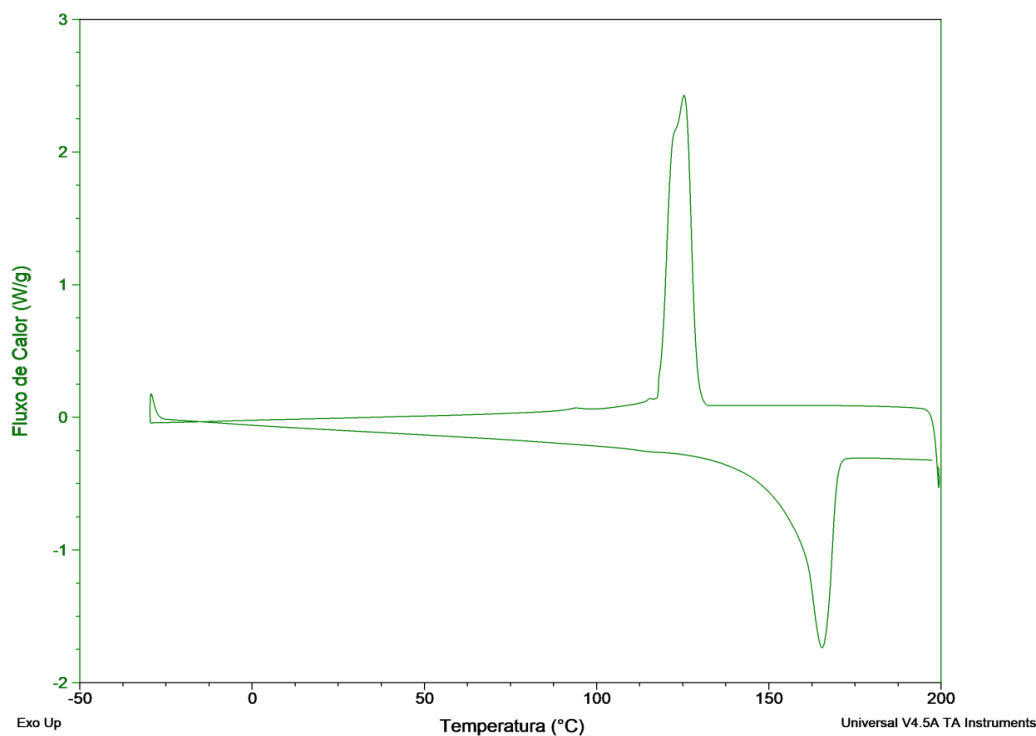
Natureza da amostra	Massa da amostra	Temperatura inicial de decomposição (°C)	Temperatura final de decomposição (°C)	Resíduo (% massa)	Temperatura de degradação máxima (°C)
Melapur 1%	10,355mg	306	475	1,6	439
Melapur 3%	10,294mg	341	479	5,2	448
Melapur 5%	9,887mg	288	453	9,6	418



De todas as amostras analisadas, a amostra contendo 3% de DOPO foi a que obteve o melhor resultado neste ensaio, com uma melhora de 11, 8% na estabilidade térmica do polímero em relação à amostra de polipropileno não aditivado.

## 5.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

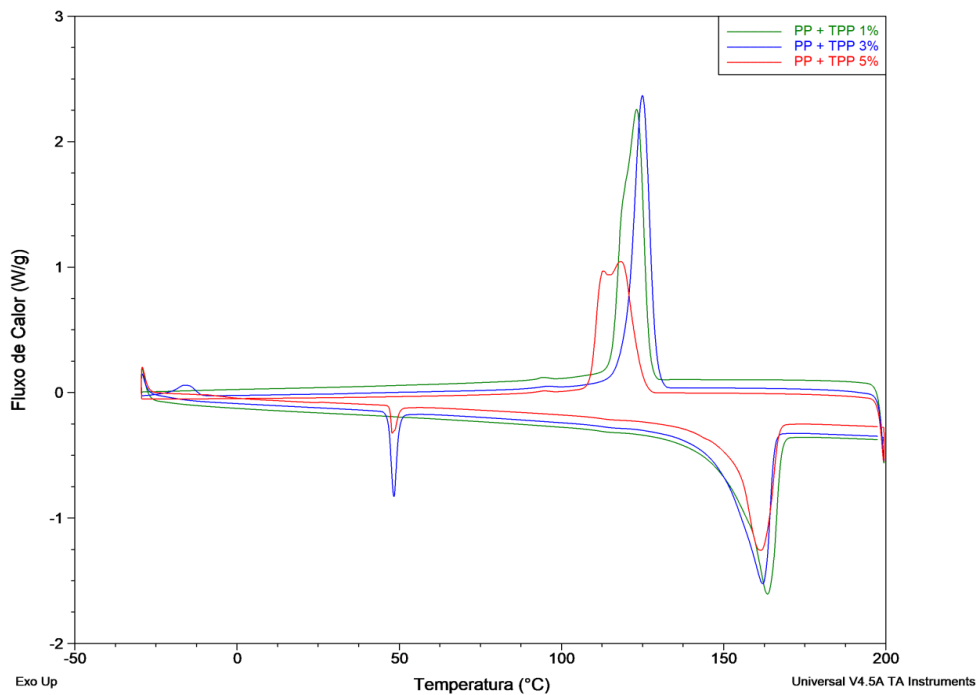
As curvas do resfriamento e a curva do segundo aquecimento para as diferentes formulações amostradas estão representadas nas figuras abaixo.



**Figura 18** – Termograma DSC obtido para a amostra de PP.

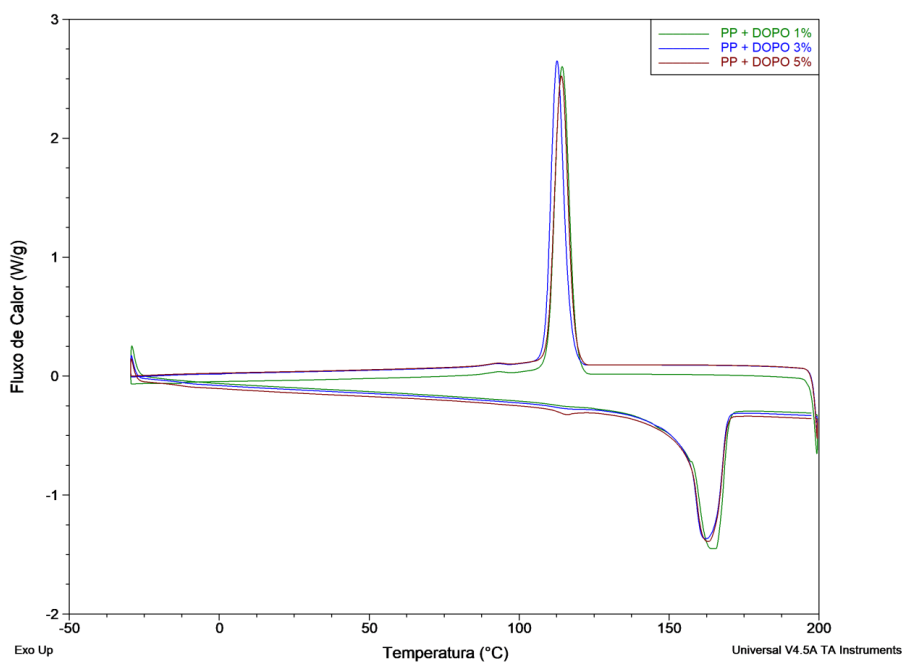
Na **Figura 18** aparecem as curvas do primeiro resfriamento, com um pico exotérmico em 125,37°C que corresponde ao pico de cristalização do material e a curva do segundo aquecimento, com um pico endotérmico em 165,40°C correspondente à fusão cristalina do material.

As principais informações que foram obtidas a partir da análise termogramas DSC, como as temperaturas de fusão e cristalização, bem como a variação da entalpia associada a estes eventos, estão representadas na **Tabela 10**.



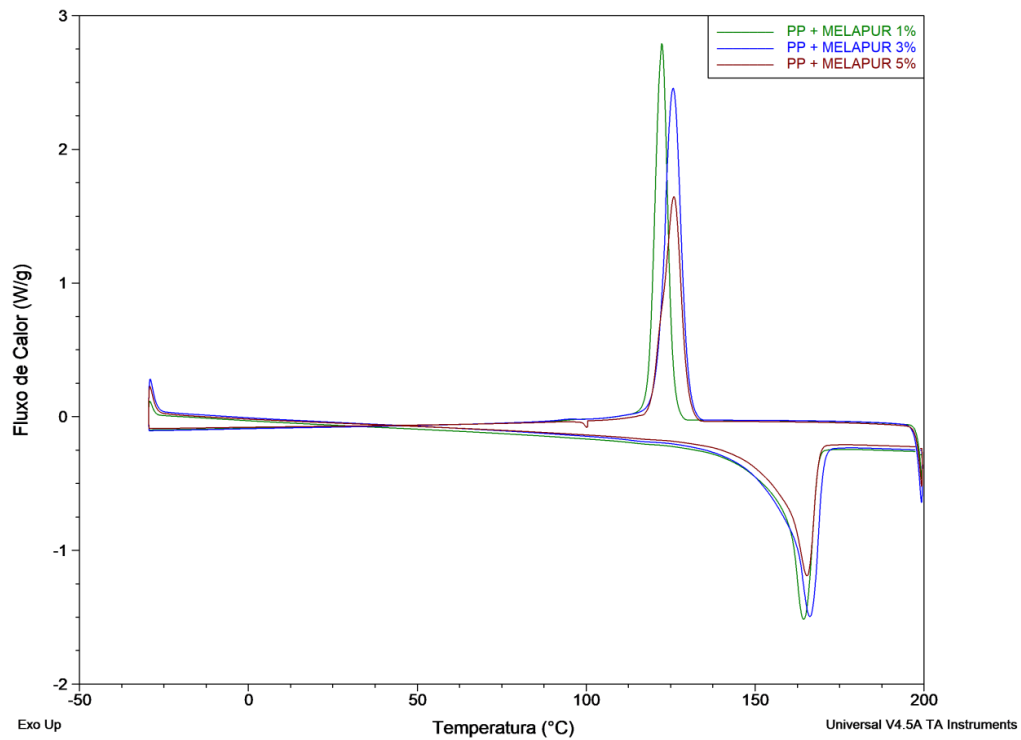
**Figura 19** – Termograma DSC obtido para a amostra de PP + TPP.

Observa-se uma contínua queda na variação da entalpia de fusão à medida que o teor de aditivo utilizado aumenta. Fica evidente, desta forma, que o TPP age também como um aditivo plastificante, prejudicando a cristalização, que está diretamente relacionada com a dureza do material.



**Figura 20** – Curva de análise obtida através do ensaio de DSC para as amostras de PP + DOPO.

Para as amostras aditivadas com DOPO, o mesmo efeito de diminuição da variação de entalpia de fusão com o aumento do teor de aditivo pode ser observado. Porém, desta vez esta variação é desprezível.



**Figura 21** - Curva de análise obtida através do ensaio de DSC para as amostras de PP + Melapur.

**Tabela 10** - Principais informações obtidas através do ensaio de DSC.

Amostras	1º aquecimento		Resfriamento		2º aquecimento	
	T <sub>f</sub> (°C)	Δ H <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	Δ H <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	Δ H <sub>f</sub> (J/g)
PP virgem	167,17	105,8	125,37	106,9	165,40	107,9
PP + TPP 1%	164,91	91,80	123,15	98,11	163,50	95,64
PP + TPP 3%	162,22	78,83	124,94	89,60	162,04	88,70
PP + TPP 5%	163,84	70,52	118,25	72,75	161,49	72,15
PP + DOPO 1%	166,84	83,14	114,35	89,37	164,28	88,54
PP + DOPO 3%	165,25	74,59	112,67	81,47	162,27	79,58
PP + DOPO 5%	165,37	75,98	114,13	80,08	163,02	77,24
PP + Melapur 1%	167,58	64,91	125,74	91,58	166,21	90,33
PP + Melapur 3%	166,69	78,97	122,37	79,61	164,37	79,07
PP + Melapur 5%	166,83	66,21	125,97	73,68	165,34	66,03

Por fim, para as amostras contendo o aditivo Melapur, também nota-se um efeito de diminuição da variação de entalpia de cristalização com o aumento do teor de aditivo. Esta diminuição do valor de entalpia é notavelmente mais acentuada para este aditivo. O fato de a molécula do Melapur ser um oligômero talvez tenha prejudicado ainda mais a formação de cristais do resfriamento do polímero.

De todas as amostras analisadas, presume-se que a redução observada na cristalinidade das amostras modifique as propriedades mecânicas do polímero. Para tanto, foram realizados ensaios de dureza e de resistência ao impacto para confirmar estas suspeitas.

### 5.3 - Ensaio de Dureza Shore D – ASTM D2240

A **Tabela 11** apresenta os resultados de dureza obtidos para as diferentes amostras ensaiadas.

**Tabela 11** – Medidas de dureza obtidas para as diferentes amostras ensaiadas.

Natureza da amostra	1	2	3	4	5	Média	Desvio
PP virgem	61	64	63	63	62	62,6	1,14
PP + TPP 1%	60	60	61	59	60	60	1
PP + TPP 3%	55	56	57	55	54	55,4	0,55
PP + TPP 5%	54	58	57	54	55	55,6	1,82
PP + DOPO 1%	62	62	63	62	63	62,4	1,73
PP + DOPO 3%	61	62	62	62	58	61	0,45
PP + DOPO 5%	59	58	58	60	60	59	1,14
PP + Melapur 1%	62	62	63	63	63	62,4	0,55
PP + Melapur 3%	64	64	64	64	63	63,8	0,55
PP + Melapur 5%	63	63	64	64	63	63,4	0,71

\*A superfície dos corpos de prova das amostras com TPP 5% e TPP 3% apresentavam irregularidades, por isso percebe-se uma variação maior entre resultados.

Os corpos de prova ensaiados com a adição de TPP apresentaram uma diminuição de dureza média em relação ao polipropileno não aditivado, o que indica, mais uma vez, que o TPP está agindo como agente plastificante, diminuindo a resistência mecânica do polímero.

A adição de DOPO ao polipropileno também prejudica a resistência mecânica, à medida que um aumento no teor de aditivo se traduz em uma diminuição da dureza média das amostras.

A incorporação do aditivo Melapur não apresentou grandes variações nos valores médios de dureza do polímero, o que não era esperado, uma vez que este aditivo prejudicou severamente a cristalização e a

estabilidade térmica do polímero, conforme observado nos ensaios de análise térmica. Estudos mais aprofundados teriam de ser realizados a fim explicar este comportamento.

Com o propósito de garantir uma melhor confiabilidade dos resultados, foi realizado também um ensaio mecânico de resistência ao impacto, a fim de reforçar os resultados obtidos de dureza.

#### 5.4 – Ensaio de Impacto Izod

A **Tabela 12** reúne os dados obtidos através do ensaio. Muitos valores não aparecem na tabela, pois o equipamento não foi capaz de ler alguns resultados, devido a uma velocidade de fratura muito elevada associada ao entalhamento dos corpos de prova ensaiados.

**Tabela 12** – Dados obtidos através do ensaio de impacto Izod.

Amostra	Média da resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )
PP	6,386
PP + TPP 1%	6,624
PP + TPP 3%	-
PP + TPP 5%	2,631
PP + DOPO 1%	6,055
PP + DOPO 3%	4,395
PP + DOPO 5%	3,245
PP + Melapur 1%	-
PP + Melapur 3%	-
PP + Melapur 5%	-

Observou-se uma diminuição da resistência ao impacto com a incorporação dos aditivos DOPO e TPP. Este resultado corrobora os resultados já obtidos nos ensaios de DSC e dureza, sendo possível, deste modo, afirmar que os aditivos estão plastificando o material polimérico.

#### 5.5 – Calorimetria de Fluxo de Combustão por Pirólise (PCFC)

Os principais dados obtidos pelo ensaio de Calorimetria de Fluxo de Combustão por Pirólise (PCFC) estão resumidos na **Tabela 13**.

Em conformidade com os dados obtidos, nota-se uma gradual diminuição do valor do pico de liberação máxima de calor (PHRR) para todos os aditivos. Conforme o teor de aditivo aumenta, este valor diminui ainda mais. Os valores da quantidade total de calor liberada (THR), conseqüentemente, também diminuem, enquanto que o valor da temperatura do pico (T<sub>Pico</sub>) se mantém praticamente o mesmo para todas as amostras. Este resultado sustenta a afirmação de que todos estes aditivos tem uma influência positiva na avaliação da resistência à chama do polímero. Porém, conforme veremos a seguir, nem todos eles são eficazes o suficiente para garantir uma aprovação no teste de chama UL-94.

Os gráficos obtidos podem ser vistos nas **Figuras 22, 23, 24**. Em todos os gráficos foi plotado também o resultado da amostra de PP virgem para fins de comparação.

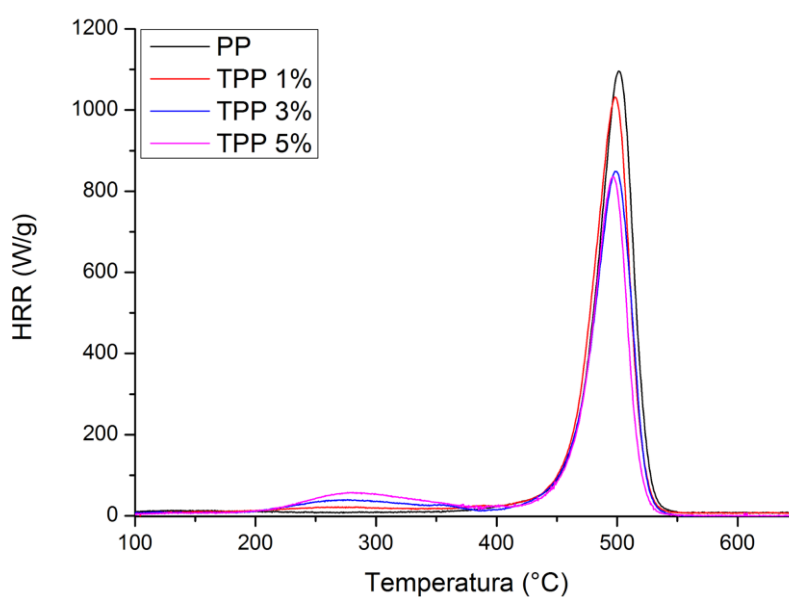
**Tabela 13** – Principais dados obtidos através do ensaio de PCFC.

Natureza da amostra	PHRR <sup>1</sup> (W/g)	THR <sup>2</sup> (kJ/g)	T <sub>Pico</sub> <sup>3</sup> (°C)
PP virgem	1086	40,1	501,4
PP + TPP 1%	1025	41,2	498,4
PP + TPP 3%	847,7	38	498,3
PP + TPP 5%	833,6	37,3	496,6
PP + DOPO 1%	1096	40,7	499,2
PP + DOPO 3%	947,9	38,9	495,9
PP + DOPO 5%	853	36,6	495,7
PP + Melapur 1%	984,2	38,6	500,8
PP + Melapur 3%	806,4	32,7	501,1
PP + Melapur 5%	616,9	27,7	501,1

<sup>1</sup> Pico de liberação máxima de calor.

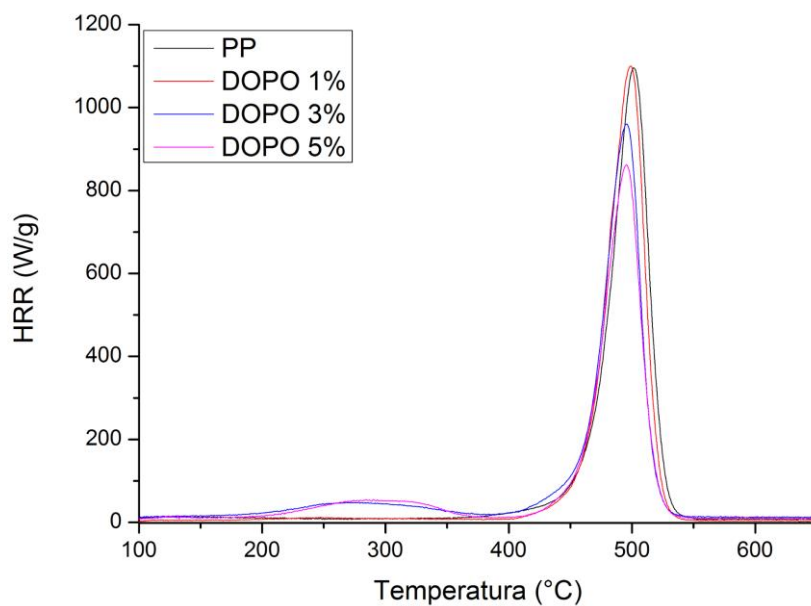
<sup>2</sup> Quantidade total de calor.

<sup>3</sup> Temperatura do pico de liberação máxima de calor.



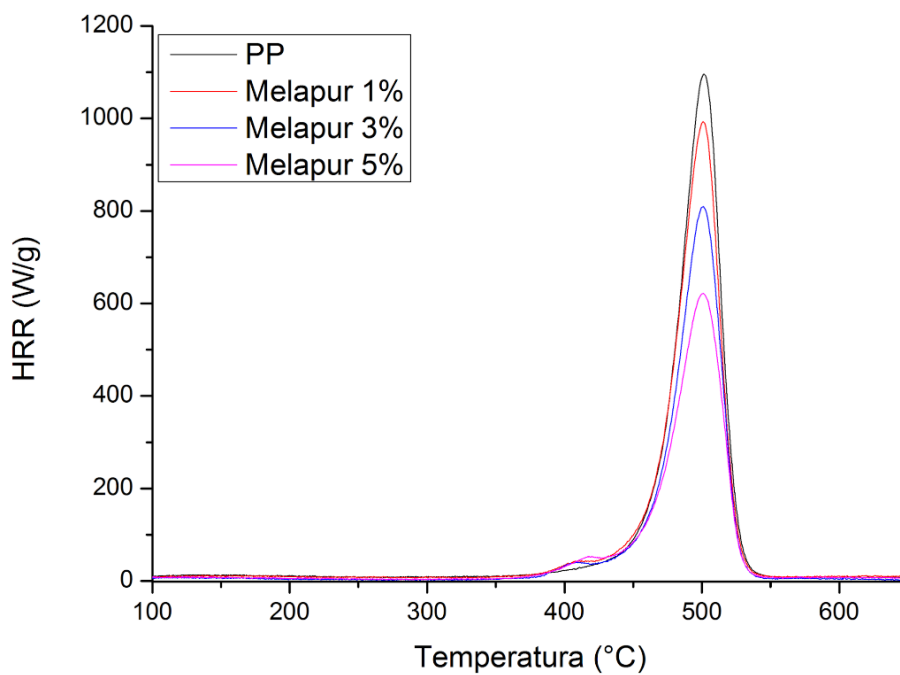
**Figura 22** – Curva obtida através do ensaio de PCFC para as amostras contendo TPP.

Houve pouca variação com a adição de apenas 1% de TPP. As concentrações mais elevadas de 3 e 5% apresentaram resultados mais satisfatórios. No entanto, não diferem muito entre si.



**Figura 23** - Curva obtida através do ensaio de PCFC para as amostras contendo DOPO.

As amostras contendo DOPO apresentaram um desempenho gradualmente melhor em relação à amostra de polipropileno não aditivado, à medida que o teor de aditivo da amostra foi aumentado.



**Figura 24** - Curva obtida através do ensaio de PCFC para as amostras contendo Melapur.

O Melapur apresentou o melhor desempenho dentre os aditivos testados neste ensaio, reduzindo significativamente o pico máximo da taxa de liberação de calor e a quantidade total de calor liberado. Porém, isto não foi o suficiente para garantir uma aprovação do teste de chama UL-94, como será visto a seguir.

## 5.6 - Ensaio de Chama UL-94

Os principais dados obtidos pelo ensaio de chama UL-94 estão dispostos na **Tabela 14**.

**Tabela 14** – Principais dados obtidos pelo ensaio de chama UL-94.

Amostra	Maior tempo da 1ª queima	Tempo total de queima dos 5 CPs	Queima total do CP?	Queima do algodão?	Classificação
PP Virgem	>30s	>250s	Sim	Sim	NR
PP + TPP 1%	25,5s	>250s	Não	Sim	NR
PP + TPP 3%	0,2s	7,8s	Não	Sim	V2
PP + TPP 5%	0,8s	6,5s	Não	Não	V0
PP + DOPO 1%	>30s	>250s	Sim	Sim	NR
PP + DOPO 3%	0,2g	<2s	Não	Não	V0
PP + DOPO 5%	0,2g	<2s	Não	Não	V0
PP + Melapur 1%	>30s	>250s	Sim	Sim	NR
PP + Melapur 3%	>30s	>250s	Sim	Sim	NR
PP + Melapur 5%	>30s	>250s	Sim	Sim	NR

As amostras contendo 3% e 5% de DOPO e a amostra contendo 5% de TPP foram classificadas como V-0, tendo o tempo total de queima inferior a 50s. Este resultado indica uma excelente propriedade antichama para estas formulações, pois elas foram capazes de extinguir a chama em um tempo curto e evitaram a propagação da chama.

A chama foi extinguida em um tempo curto com a amostra contendo 3% de TPP, porém falhou no teste de queima do algodão e portanto foi classificada como V-2. Surpreendentemente, as amostras contendo Melapur foram reprovadas no teste de chama, juntamente com as demais formulações.

As amostras contendo Melapur, surpreendentemente foram reprovadas no teste. O Melapur ajuda a intumescer, agindo na fase sólida, mas teve sua eficiência diminuída devido à fraca formação de camada carbonosa do polipropileno. O polipropileno, por ser um polímero composto basicamente de Carbono e Hidrogênio e possuir uma cadeia linear, não é um bom candidato, pois se degrada quase que inteiramente a baixas temperaturas. Este aditivo foi desenvolvido especialmente para polímeros com temperaturas elevadas de processamento, moléculas aromáticas com energias de ligação muito altas e que formam resíduo carbonoso.



## 5. CONCLUSÕES

As amostras produzidas foram avaliadas através de ensaios de caracterização e forneceram dados quantitativos e qualitativos para realização de um estudo comparativo entre diferentes espécies organofosforadas que são utilizadas na indústria como aditivos antichama para materiais poliméricos.

A influência dos aditivos no desempenho mecânico e na estabilidade térmica do material também foi avaliada. O balanço de propriedades é muito importante e deve sempre ser avaliado no momento da seleção de um material para uma aplicação específica.

As amostras aditivadas, em geral, apresentaram uma melhora no desempenho antichama do polipropileno. Porém, a estabilidade térmica do polímero e as propriedades mecânicas (especialmente nas amostras contendo DOPO e TPP) foram afetadas negativamente em algumas das formulações preparadas.

A formulação contendo 3% de TPP foi classificada como V2 de acordo com a norma UL-94, e a formulação contendo 5% de TPP garantiu uma classificação ainda melhor, sendo classificada como V0. As amostras de DOPO 3 e 5% também obtiveram um bom desempenho antichama e foram classificadas como V0. As demais amostras não obtiveram um desempenho suficiente para serem classificadas pela norma.

As amostras contendo o aditivo DOPO apresentaram uma redução na medida da dureza e da resistência ao impacto. A redução nos valores medidos de dureza foi ainda mais pronunciada para as amostras contendo o aditivo TPP. Por outro lado, as amostras contendo o aditivo Melapur não conseguiram ter seus valores de resistência ao impacto registrado.

No âmbito geral, a amostra contendo 3% de DOPO obteve o melhor desempenho dentre todas as amostras ensaiadas, pois além de garantir uma excelente resistência à chama, com classificação V-0 no teste de chama UL-94 e uma redução do calor total liberado em relação à amostra de polipropileno não aditivado no ensaio de PCFC, apresentou uma perda de propriedades mecânicas mais sutil do que a amostra de mesma concentração do aditivo TPP.

## 6. REFERÊNCIAS

- (1) CAVANI, Claudia Santos. **Estudo das Características de Inflamabilidade de Polímeros Utilizados na Construção Civil e Indústria de Transportes.** Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 116 p. Trabalho Final de Mestrado.
- (2) DE PAOLI, Marco Aurélio. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** São Paulo: Artiliber Editora, 2008.
- (3) ABIPLAST. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil\\_2015\\_ok.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil_2015_ok.pdf)>. Acessado em 19/11/2018 às 20h50min.
- (4) CANEVAROLO JR., Sebastião V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** São Paulo: Artiliber Editora, 2002.
- (5) RABELLO, Marcelo Silveira. **Aditivção de Polímeros.** São Paulo: Artiliber Editora, 2000.
- (6) SILVA, Valdir Pignatta. **Estruturas de aço em situação de incêndio.** São Paulo, 1997. 170p.
- (7) ASEEVA, R. M. **Combustion of Polymer Materials.** Hanser Publishers, 1985, pp. 1-303
- (8) CERASANA. **Market Study: Polypropylene.** Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/CeresanaMarkets/ceresana-brochure-marketstudypolypropylenep3rded>>. Acessado em 19/11/2018 às 20h50min.
- (9) Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org/use-of-plastics/transportation.aspx>>. Acessado em 04/12/2018 às 00h29min.
- (10) PASQUINI, N.; ADDEO, A. **Polypropylene Handbook.** Munich: Hanser, 2005
- (11) HIPOLITO, Israel da S.; HIPOLITO, Rafael da S.; LOPES, Gean de A. **POLÍMEROS NA CONSTRUÇÃO CIVIL.** Disponível em: <[www.cpge.aedb.br/seget/artigos13/5518429.pdf](http://www.cpge.aedb.br/seget/artigos13/5518429.pdf)>. Acessado em 04/12/2018 às 00h29min.
- (12) Disponível em: <<https://casa.abril.com.br/materiais-construcao/esferas-plasticas-substituem-o-concreto-em-obra-de-aeroporto-no-rio/>>. Acessado em 19/11/2018 às 20h50min.
- (13) GALLO, Jorge B.; AGNELLI, José A. M. **Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio.** Mar, 1998.
- (14) GARCIA, Mauro C. R. **Fundamentos de projeto de ferramentas – Moldes de injeção para termoplásticos.** CEFET-RS, 2006 (Apostila).
- (15) COMPOSITES & PLÁSTICOS DE ENGENHARIA. **Incêndio Aprova Tecnologia Wall System.** N.59, pp. 23, 2008.
- (16) LAOUTID, F.; BONNADU, L.; M. Alexandre; LOPEZ-CUESTA, J.-M.; DUBOIS, Ph. **New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites.** *Materials Science and Engineering R* **63.** 2009.
- (17) PAL, G., MACSKASY, H. **Plastics: Their behavior in fires.** New York: Elsevier, 1991.
- (18) TROITZSCH, J. **International Plastics Flammability Handbook, 2n edition.** Munich: Hanser Publishers, 1990.
- (19) HORROCKS, A. Richard. PRICE, D. **Fire Retardant Materials.** Boston: CRC Press, 2001.
- (20) MAIER, Clive; CALAFUT, Theresa. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook.** Elsevier, 1998.

- (21) COSTIUC, Liviu; TIERAN, Mircea; BALTES, Liana; PATACHIA, Silvia. **EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON THE HEAT OF COMBUSTION FOR SOLID PLASTIC WASTE MIXTURES.** Environmental Engineering and Management Journal. June, 2015. Vol.14, No. 6, 1295-1302
- (22) WEIL, Edward D.; LEVCHIK, Sergei V. **Flame Retardants in Commercial Use or Development for Polyolefins.** Journal of Fire Sciences, Vol. 26. 2008.
- (23) CANEDO, E. L.; ALVES, T. S. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório.** Workshop CFD/UFCG, Campina Grande, 2015.
- (24) NK, Jha; AC, Misra; Bajai P. **Flame-retardant additives for polypropylene.** J Macromol Sci Chem 1984.
- (25) ZHANG, Sheng. PhD Thesis. **Flame retardancy of polymers modified by electron-beam irradiated grafting.** Beijing Institute of Technology, Beijing, China, 1996.
- (26) KARGER-KOCSIS, J. Polypropylene: An A-Z Reference. Vol.2 of Polymer Science and Technology Series. Kluwer, 1999
- (27) ZHANG, Sheng; HORROCKS, A. Richard. **A review of flame retardant polypropylene fibres.** Prog. Polym. Sci. 28. Elsevier, 2003
- (29) YANG, Qin; ZHANG, Jian. **Pyrolysis Analysis of Brominated Flame Retarded Polypropylene (PP).** Procedia Engineering 71. Elsevier, 2014
- (29) YUXIANG, Ou; YI, Zhao; TINGJIN, Han. **Five Decades in Brominated Flame Retardants.** Plastic Additives 77. 2009.
- (30) WEIL, Edward D. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 11.** Wiley Interscience. New York, 1986.
- (31) ARONSON, A.M. **Phosphorous Chemistry, in: ACS Symposium.** 1992.
- (32) BABUSHOK, V. TSANG, W. **Combust. Flame 124.** 2000.
- (33) CAMINO, G. **Polym. Degrad. Stab. 12.** 1984.
- (34) AZAPAGIC, A.; EMSLEY, A.; HAMERTON, L. **Polymers: The Environment and Sustainable Development.** Wiley; 1 edition. Março, 2003.
- (35) TROMBINI, R. C. **Desenvolvimento e Caracterizações de Compisões Polipropileno/Cargas Retardantes de Chama.** Tese de doutorado - UFSCar, São Carlos, 2004.
- (36) KASHIWAGI, T.; GILMAN, J.W., in: A.F. Grand, C.A. Wilkie (Eds.). **Fire retardancy of polymeric materials, 10.** New York: Marcel Dekker Inc., 2000.
- (37) LOMAKIN S. M.; ZAIKOV, G. E.; ARTISIS, M. I. **New types of ecologically safe flame retardant systems for polymethylmethacrylate.** Int J Polym Mater. 1996.
- (38) LOMAKIN, S. M.; ZAIKOV, G. E.; ARTISIS, M. I. **Polypropylene flame retardant system based on Si-SnCl<sub>2</sub>.** Int J Polym Mater. 1996.
- (39) ZAIKOV, G. E.; LOMAKIN, S. M. **Polymer flame retardancy: a new approach.** J Appl Polym Sci. 1998.
- (40) JAYAKODY, C.; NELSON, G. L.; SORATHIA, U.; LEWANDOWSKI, S. A. **A cone calorimetric study of flame retardant elastomeric polyurethane modified with siloxanes and commercial flame retardant additives.** J Fire Sci 1998;16(5):351-82.
- (41) HUBBER, M. **Silicone flame retardant for polyolefins.** Conference Proceedings of papers presented at Fire Retardant Chemicals Association Meeting, New Orleans, 1990

- (42) LU, S-Y.; HAMERTON, I. **Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers.** Prog Polym. 2002.
- (43) CANEVAROLO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** Artliber Editora, 2004.
- (44) GIOLITO, Ivo; IONASHIRO, Massao. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial.** São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- (45) HARPER, Charles A.; PETRIE, Edward M.; **Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia.** 1<sup>a</sup> ed. Wiley-Interscience, 2003.
- (46) WADHWA, Amandeep S., DHALIWAL, Er. Harvinder S.; **A Textbook of Engineering Materials and Metallurgy.** Firewall Media, 2008.
- (47) ZOLIN, Ivan. **Ensaio Mecânicos e Análises de Falhas.** Disponível em: <redeetec.mec.gov.br/images/stories/pdf/eixo\_ctrl\_proc\_indust/tec\_autom\_ind/ensaios\_mec/161012\_ens\_mec\_an\_fal.pdf>. Acessado em: 20/11/2018 às 00h10min.
- (48) COGEN, J. M.; LIN, T. D.; LYON, R. E. **Correlations between pyrolysis combustion flow calorimetry and conventional flammability tests with halogen-free flame retardant polyolefin compounds.** Fire Mater. 2009.
- (49) SONNIER, R.; VAHABI, H.; FERRY, L.; LOPEZ-CUESTA, J. M. **Pyrolysis-combustion flow calorimetry: A powerful tool to evaluate the flame retardancy of polymers.** In Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science; Morgan, A.B., Wilkie, C.A., Nelson, G.L., Eds.; ACS Symposium Series 118; American Chemical Society. Washington: 2012.
- (50) LYON, R. E.; WALTERS, R. N. **Pyrolysis combustion flow calorimetry.** J. Anal. Appl. Pyrolysis Elsevier, 2004.
- (51) INNES, J.; INNES, A. **Plastic Flame Retardants: Technology and Current Developments.** Rapra Review Reports. Smithers Rapra Technology Vol. 14. Dezembro, 2003.