

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
DIA DA DEFENSA POR Claudia Santos
Cavani E APROVADA
F. COMISSÃO JULGADORA EM 31 / 07 / 08

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo das Características de Inflamabilidade de Polímeros Utilizados na Construção Civil e Indústria de Transportes

Autor: Claudia Santos Cavani
Orientador: Caio Glauco Sanchez

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E DE FLUIDOS

Estudo das Características de Inflamabilidade de Polímeros Utilizados na Construção Civil e Indústria de Transportes

Autor: Claudia Santos Cavani
Orientador: Caio Glaucio Sanchez

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Térmica e de Fluidos

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2008
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

C314e Cavani, Claudia Santos
Estudo das características de inflamabilidade de
polímeros utilizados na construção civil e indústria de
transportes / Claudia Santos Cavani. --Campinas, SP:
[s.n.], 2008.

Orientador: Caio Glauco Sanchez.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Polímeros. 2. Fumaça. I. Sanchez, Caio Glauco.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Study of flammability characteristics of polymers used in buildings and automobile industry.

Palavras-chave em Inglês: Polymers, Smoke.

Área de concentração: Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos.

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica.

Banca examinadora: Waldir Antônio Bizzo, José Augusto Marcondes Agnelli.

Data da defesa: 31/07/2008.

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E DE FLUIDOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Estudo das Características de Inflamabilidade de
Polímeros Utilizados na Construção Civil e Indústria de
Transportes**

Autor: Cláudia Santos Cavani
Orientador: Caio Glauco Sanchez

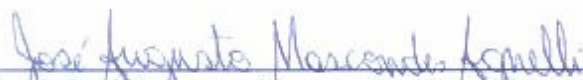
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



**Prof. Dr. Caio Glauco Sanchez, Presidente
FEM - UNICAMP**



**Prof. Dr. Waldir Antônio Bizzo
FEM - UNICAMP**



**Prof. José Augusto Marcondes Agnelli
DEMa - UFSCAR**

Campinas, 31 de julho de 2008

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais, João e Leila.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Ao Caio, pela orientação, confiança e pelo comprometimento.

Aos meus pais pelo incentivo e carinho.

À Bete, pela disposição em ajudar e sempre contribuir com o trabalho.

Aos amigos de departamento pelo agradável convívio: Jonatas, Renata, Flávio, Fábio, e Lyda.

Aos funcionários da FEM pela colaboração: Zanaga, Gama, Júnior, Claudinete, Cleuza e Raquel.

Aos alunos de iniciação científica: André, Leonardo, Fernando.

Às queridas amigas: Anita, Thayna, Tatiana, Renata, Sílvia, Fernanda, Débora e Aline; por estarem presentes em todos os momentos.

Aos funcionários da Braskem pelo fornecimento de materiais poliméricos, e especialmente ao Rodolfo pela pronta colaboração.

À AraAshland e à GE pelo fornecimento de polímeros.

À Capes pela bolsa de mestrado.

Resumo

CAVANI, Claudia Santos, *Estudo das Características de Inflamabilidade de Polímeros Utilizados na Construção Civil e Indústria de Transportes*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 116 p. Trabalho Final de Mestrado.

Os materiais poliméricos vêm sendo empregados em diversas aplicações. A versatilidade de monômeros existentes, além da possibilidade de síntese de copolímeros, formulação de blendas poliméricas e confecção de compósitos e nanocompósitos favorecem a obtenção de um amplo número de materiais, cada qual com propriedades específicas e de interesse para diferentes áreas de aplicação. No entanto, apesar da reconhecida possibilidade de uso, a grande maioria dos polímeros apresenta caráter inflamável e pode facilmente pegar fogo, além de manter a propagação da chama com liberação de gases tóxicos e fumaça. Considerando o crescente uso dos materiais poliméricos, torna-se de interesse das indústrias e da comunidade científica, o estudo das características de inflamabilidade dos mesmos. O objetivo deste trabalho é estudar as características de inflamabilidade dos seguintes materiais: resina de poliéster insaturado do tipo ortoftálica, nanocompósito de resina ortoftálica e argila, poli(cloreto de vinila) rígido (PVC), copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), blenda de policarbonato e poli(tereftalato de etileno) (PC/PBT). Foram realizados ensaios de queima vertical, queima horizontal, índice de oxigênio, ponto de fulgor, ponto de auto-ignição, densidade de fumaça e análises termogravimétricas. O nanocompósito de resina ortoftálica e argila apresentou maior tempo de permanência de chama, maior velocidade de queima, maior taxa de densidade de fumaça, menor índice de oxigênio e menor ponto de fulgor, quando comparado à resina pura; e as curvas termogravimétricas não mostraram alterações de estabilidade térmica da resina pela argila. Para os materiais PVC, a adição

de retardante de chama e/ou supressor de fumaça resultou em melhor desempenho quanto às características de inflamabilidade; especialmente para o PVC contendo retardante de chama e supressor de fumaça, que mostrou o maior índice de oxigênio e a menor taxa densidade de fumaça. Os materiais ABS e PC/PBT apresentaram comportamento intermediário aos materiais de resina e PVC, nos ensaios de queima vertical e ponto de auto-ignição; e nos testes de ponto de fulgor, índice de oxigênio e taxa de densidade de fumaça mostraram resultados similares aos de resina pura e nanocompósito.

Palavras Chave

- Inflamabilidade, Polímeros, Densidade de Fumaça.

Abstract

CAVANI, Claudia Santos, *Study of Flammability Characteristics of Polymers Used in Buildings and Automobile Industry*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 116 p. Trabalho Final de Mestrado.

The polymer materials are being used in several applications. The great number of existent monomers, as well as the possibility of copolymers synthesis, polymeric alloys formulation and the composites and nanocomposites show that it is possible to obtain materials with different specific properties and for being used in different application areas. However, besides the recognized possibility of application, the majority of polymers show inflammable character and are able to keep fire propagation with the releasing of smoke and toxic gases. Considering that the use of these materials is increasing, the study of their flammability characteristics became important for the industries and the scientific community. The aim of this work is to study the flammability properties of the following materials: unsaturated polyester resin, nanocomposite of unsaturated polyester resin and clay, rigid poly(vinyl chloride) (PVC), copolymer acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), alloy polycarbonate and poly(ethylene terephthalate) (PC/PBT). Vertical burning, horizontal burning, oxygen index, flash ignition point, self-ignition point, density of smoke tests and thermalgravimetric analysis were performed. The clay nanocomposite showed higher flame time, higher burning speed, higher smoke index, lower oxygen index and lower flash ignition point, when compared to neat resin; and the thermal analysis didn't show considerable differences of the thermal stability between neat resin and nanocomposite. For PVC materials, the flame retardant and/or smoke suppressant addition improved the flammability properties of PVC, especially for PVC with flame retardant and smoke suppressant

addition, which showed the highest oxygen index and the lowest smoke index. Copolymer ABS and PC/PBT blends showed a behavior between resin and PVC materials for the vertical burning and self-ignition point tests; for the flash ignition point, oxygen index and smoke index tests, ABS and PC/PBT showed similar behavior to neat resin and nanocomposites.

Key Words

Flammability, Polymers, Smoke Density.

Sumário

	Lista de Figuras.....	xii
	Lista de Tabelas.....	xiv
	Abreviações e símbolos.....	xv
1	Introdução.....	1
	Proteção à vida humana.....	3
	Normas Brasileiras de Segurança de Estruturas em Situação de Incêndio.....	4
	Motivação para o trabalho.....	5
2	Revisão Bibliográfica.....	7
	2.1 – Polímero.....	7
	2.2 - Poli(cloreto de vinila) – Histórico.....	8
	2.3 - Poli(cloreto de vinila).....	9
	2.4 - Obtenção do monômero cloreto de vinila e síntese do PVC.....	11
	2.5 - Resina de poliéster insaturado.....	12
	2.6 - Resina ortoftálica.....	13
	2.7 - Compósitos e nanocompósitos.....	13
	2.8 - Blendas poliméricas.....	15
	2.9 - Montmorilonita – silicatos como agentes de reforço em nanocompósitos.....	17
	2.10 – Retardantes de chama e supressores de fumaça.....	18
	2.11 - Princípios da Combustão.....	20
	2.12 - Inflamabilidade de plásticos.....	20
	2.13 - Processo de queima.....	21
	2.14 - Demanda de ensaios de inflamabilidade.....	22

	2.15 - Métodos para a avaliação de inflamabilidade.....	23
	2.16 - Resultados obtidos na literatura.....	30
3	Objetivos.....	35
4	Materiais e métodos.....	36
	4.1- Materiais.....	36
	4.2 – Métodos.....	37
	4.2.1 - Preparação dos corpos-de-prova de resina de poliéster insaturado.....	37
	4.2.2 - Preparação dos corpos-de-prova de nanocompósito de resina de poliéster insaturado e argila.....	38
	4.2.3 - Técnicas utilizadas para avaliação.....	39
	4.2.4 - Procedimentos e descrição de equipamentos.....	40
5	Resultados.....	53
	5.1 - Queima vertical e queima horizontal.....	53
	5.2 - Calibração dos rotâmetros.....	55
	5.3 - Ensaio de ponto de fulgor e auto- ignição.....	59
	5.4 - Ensaio de índice de oxigênio.....	62
	5.5 - Ensaio de densidade de fumaça.....	69
	5.6 – Comparação entre ensaios de inflamabilidade.....	75
	5.7 - Análise termogravimétrica (TGA).....	77
6	Conclusão e sugestão para trabalhos futuros.....	81
	Bibliografia.....	84
	Anexo I.....	92
	Anexo II.....	112

Lista de Figuras

1	Poli(cloreto de vinila)	16
2	Poliéster insaturado de anidrido maleico, anidrido ftálico, etileno glicol e estireno.....	16
3	Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno.....	16
4	Componentes da blenda PC/PBT.....	17
5	Estruturas de microcompósitos e nanocompósitos.....	18
6	Forno para ensaio do ponto de fulgor e auto-ignição.....	42
7	Equipamento de índice de oxigênio.....	43
8	Câmara de fumaça.....	44
9	Câmara de fumaça.....	45
10	TGA RB engenharia.....	46
11	TGA Netzsch.....	46
12	Esquema de montagem para o ensaio de queima vertical.....	51
13	Esquema de montagem para o ensaio de queima horizontal.....	52
14	Ensaio de queima vertical.....	54
15	Ensaio de queima horizontal.....	55
16	Curva de calibração de oxigênio - ensaios de resina e nanocompósito.....	56
17	Curva de calibração de nitrogênio - ensaios de resina e nanocompósito.....	56
18	Curva de calibração de oxigênio - ensaios de PVC.....	57
19	Curva de calibração de nitrogênio - ensaios de PVC.....	57
20	Curva de calibração de oxigênio - ensaios de ABS e PC/PBT.....	58
21	Curva de calibração de nitrogênio - ensaios de ABS e PC/PBT.....	58
22	Curva de calibração de ar comprimido.....	59

23	Ponto de fulgor.....	60
24	Ponto de auto-ignição.....	61
25	Análise termogravimétrica das argilas.....	63
26	Espectros de FT-IR das argilas.....	63
27	Microscopia da argila montmorilonita sem tratamento.....	64
28	Microscopia da argila montmorilonita tratada com CTMABr.....	64
29	Ensaio de índice de oxigênio (OI).....	65
30	Absorção de luz de resina ortoftálica.....	69
31	Absorção de luz de nanocompósito.....	70
32	Absorção de luz de PVC (referência).....	70
33	Absorção de luz de PVC com retardante de chama.....	71
34	Absorção de luz de PVC com supressor de fumaça.....	71
35	Absorção de luz de PVC com retardante de chama e supressor de fumaça.....	72
36	Absorção de luz de ABS.....	72
37	Absorção de luz de PC/PBT.....	73
38	Taxa de densidade de fumaça.....	75
39	Diagrama ilustrativo para comparação entre ensaios de OI e taxa de densidade de fumaça.....	76
40	Diagrama ilustrativo para comparação entre ensaios de ponto de fulgor e auto-ignição.....	77
41	Curva de TGA de resina ortoftálica pura e nanocompósito.....	78
42	Curva de TGA de materiais PVC.....	79
43	Curva de TGA de ABS e PC/PBT.....	80

Lista de Tabelas

1	Formulações de PVC.....	37
2	Dimensão de corpos-de-prova utilizados.....	40
3	Ensaio de ponto de fulgor e de auto-ignição.....	61
52	Dados de vazão e % de vazão de O ₂ (ensaio de resina e nanocompósito).....	66
53	Dados de vazão e % de vazão de N ₂ (ensaio de resina e nanocompósito).....	67
54	Dados de concentração de oxigênio, considerando o desvio máximo e mínimo.....	68
55	Ensaio de índice de oxigênio (OI).....	68

Abreviações e símbolos

PVC – poli(cloreto de vinila)

ABS – terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno

PC/PBT – blenda polimérica de policarbonato e poli(tereftalato de butileno)

PC – policarbonato

PBT – poli(tereftalato de butileno)

GT – grupo de trabalho

MVC – monômero cloreto de vinila

T_m – temperatura de fusão cristalina

T_g – temperatura de transição vítrea

EDC – 1,2-dicloroetano

ATH – alumina trihidratada

UP – poliéster insaturado

ST – estireno

MMT ou k 10 – montmorilonita

UL - Underwriters Laboratories

IT – instrução técnica

OI – índice de oxigênio

PCFC - pyrolysis-combustion flow calorimeter

EPDM - terpolímero de etileno-propileno-monômero diênico

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

SBR - copolímero de butadieno-estireno

TGA - análise termogravimétrica

BPh – bisphthalonitrile
 PMMA - polimetacrilato de metila
 SAN - copolímero de acrilonitrila e estireno
 PA 66 - poliamida 66
 SEM - microscopia eletrônica de varredura
 FR-IR - espectroscopia na região do infravermelho
 MEKP – peróxido de metil-etil-cetona
 CTMABr - brometo de cetiltrimetilamonio
 cp – corpo de prova
 GLP – gás liquefeito de petróleo
 T_1 – temperatura ambiente
 T_2 – temperatura do interior do forno
 T_{CP} – temperatura corpo-de-prova
 V_1 – volume ambiente
 V_2 – volume do interior do forno
 p_1 – pressão ambiente
 p_2 – pressão no interior do forno
 Δt – variação de temperatura
 Q_1 - Vazão volumétrica do ar que passa pelo rotâmetro
 Q_2 - Vazão volumétrica de ar que passa pela seção anular entre o forno e o cadinho
 A_2 - a área de seção não restrita do interior do forno
 D_F - diâmetro interno do cilindro de cerâmica que compõe a câmara do forno
 D_C - diâmetro externo do cadinho
 A_{int} - área interna da secção transversal da coluna de vidro
 D_{int} - diâmetro interno da coluna
 $Q_{gás}$ - vazão de gás
 $V_{gás}$ - velocidade do gás

Capítulo 1

Introdução

Avanços nas ciências dos polímeros nos últimos 50 anos têm conduzido à introdução do uso de um grande número de polímeros com diferentes propriedades e aplicações na indústria.

O poli(cloreto de vinila) é um dos destaques na fabricação de produtos para construção civil.

Resistência a diversos agentes químicos, incluindo cal, cimento e produtos de limpeza comumente utilizados no dia-a-dia doméstico, resistência à corrosão e à ação das intempéries, facilidade de pintura e colagem, comportamento auto-extingüível em situações de incêndio e boa resistência mecânica aliada a uma excelente estabilidade dimensional tornam os produtos de PVC excelentes opções para os mercados de construção civil. Em síntese, os produtos de PVC apresentam excelente relação custo/benefício, pois aliam excelente desempenho a elevada durabilidade (FELTRAN, 2007).

A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nas quais a baixa inflamabilidade é item obrigatório, principalmente em aplicações ligadas à construção civil tais como em fios e cabos elétricos, eletrodutos e forros/revestimentos residenciais (RODOLFO JR. & MEY, 2007).

Em aplicações para a indústria de automóvel, o terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e a blenda polimérica de policarbonato e poli(tereftalato de butileno) adquirem

importância. O ABS é composto por monômeros cujos homopolímeros têm natureza elastomérica e termoplástica e exibe excelente tenacidade e boa estabilidade dimensional. Essas resinas encontram ampla aplicação, sobretudo na confecção de eletrodomésticos, telefones, na indústria automobilística e mais recentemente na confecção de cartões telefônicos (SANCHEZ, 2003).

A blenda polimérica de policarbonato (PC) e poli(tereftalato de butileno) é extensamente empregada como matéria-prima para fabricação de peças de automóveis. O PC é rígido e termicamente estável até a temperatura de 300 °C, e o PBT apresenta boa resistência a solventes. Uma blenda constituída com estes dois polímeros pode resultar em um material polimérico com boa resistência química, assim como resistência ao impacto e à temperatura (SANCHEZ, 2007).

No entanto, a grande maioria dos polímeros pode facilmente pegar fogo, e, além disso, manter a propagação de chama com liberação de gases tóxicos e também fumaça. Para contornar tal característica, tem-se dado ênfase ao desenvolvimento de polímeros com retardantes de chama.

O caráter inflamável dos sistemas poliméricos representa um risco considerável. Por exemplo, uma resina de poliéster insaturado de finalidade geral, contendo estireno, possui um índice de oxigênio igual a 19. Isto significa que esta resina queimará em uma atmosfera contendo 19 % de oxigênio ou mais. Muitos métodos têm sido utilizados nestas análises (MANSOUR, 2006).

Por estas razões é que, além das aplicações de polímeros convencionais, o desenvolvimento de materiais poliméricos com retardantes de chama sempre recebe grande atenção da indústria e de pesquisadores (QIN *et al.*, 2005). Nanocompósitos de matrizes poliméricas com argila têm sido bastante estudados. Estes materiais inorgânicos conferem grandes melhorias em muitas propriedades mecânicas e de barreira dos compósitos, além de funcionarem como retardantes de chama (ZHANG & WILKIE, 2006).

Os nanocompósitos poliméricos mostram boa atuação no comportamento inflamável do material, com o uso de apenas 5 % em massa de nanopartículas e apresentam melhoras em

determinadas propriedades mecânicas. Além do mais, há um potencial real de aplicabilidade industrial, e alguns produtos já têm sido lançados com sucesso. No entanto, a avaliação da inflamabilidade em geral e os testes empregados são diferentes no que se refere à caracterização de transporte de massa e calor. Numa análise crítica, diversos parâmetros são essenciais, como temperatura de chama, temperatura de superfície, irradiação, ventilação, etc (SCHARTEL, 2006).

Os nanocompósitos poliméricos são complexos de serem avaliados no que se refere às propriedades de inflamabilidade e testes de chama. Duas razões importantes para tal fato podem ser citadas: muitos mecanismos são ativos em nanocompósitos, e existem efeitos específicos que contribuem para diferentes propriedades de inflamabilidade (SCHARTEL, 2006).

Proteção à vida humana

Pesquisas européias mostram que o risco de morte em incêndio é 30 vezes menor que o risco de morte no sistema de transporte, ocorrendo as mortes principalmente por asfixia e nos primeiros minutos de 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 baixo. Isto porque a avaliação de risco à vida considera a probabilidade da ocorrência de início de incêndio, a probabilidade de que os meios de proteção ativa não sejam eficazes e o incêndio se generalize, a probabilidade de que as rotas de saída não sejam adequadas e que as pessoas fiquem presas na edificação em locais atingidos por fogo ou 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 (SILVA, 2007).

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). A redução da inflamabilidade e combustibilidade de polímeros e desenvolvimento de materiais à prova de fogo é um problema

que exige novas soluções. 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 eletro-eletrônicos e produtos de uso rotineiro. Estas medidas servem para intensificar a busca por novas soluções para este problema particular e para o desenvolvimento e implementação de materiais poliméricos à prova de fogo em vários campos (ASEEVA, 1985).

Normas brasileiras de segurança de estruturas em situação de incêndio

Em 1996, a Associação Brasileira de Normas Técnicas instalou a Comissão de Estudos "Proteção contra fogo das estruturas metálicas", depois renomeada para "Segurança das estruturas em situação de incêndio". Nessa comissão, foi criado um Grupo de Trabalho (GT), constituído por representantes do meio universitário e do meio técnico para elaborar textos-base normativos sobre o assunto. O GT, contando com a valiosa contribuição de diversos oficiais do Corpo de Bombeiros/SP, elaborou um texto-base, que foi aprovado pela Comissão de Estudos, após consulta pública, em 2000, dando origem à NBR 14432:2000 "Exigências de resistência ao fogo de elementos construtivos das edificações". Essa norma é válida para quaisquer estruturas, independente do material (concreto, aço, alvenaria estrutural, madeira, etc.) utilizado (SILVA, 2007).

A Norma Brasileira NBR 14432:2000 "Exigências de resistência ao fogo de elementos construtivos de edificações" tem por objetivo estabelecer as condições a serem atendidas pelos elementos construtivos, estruturais ou de compartimentação, que integram os edifícios. O objetivo é, em situação de incêndio, evitar o colapso estrutural e atender requisitos de estanqueidade e isolamento de forma a possibilitar: a fuga dos ocupantes da edificação em condições de segurança, a segurança das operações de combate ao incêndio e a minimização de danos a edificações adjacentes e à infra-estrutura pública. O efeito do incêndio é a ação térmica nas estruturas e sua conseqüente elevação de temperatura. Difere das ações da gravidade e eólica, por se tratar de uma ação excepcional, devido ao baixo período de recorrência. Para a análise das estruturas, o incêndio é caracterizado pela relação entre a temperatura dos gases quentes e o

tempo. A severidade do incêndio depende da geometria e do uso do edifício, por conseguinte, varia para cada edificação (SILVA, 2007).

A instrução técnica 10, emitida pelo corpo de bombeiros do estado de São Paulo estabelece as condições a serem atendidas pelos materiais de acabamento e revestimento utilizados em edificações, e cita as normas que devem ser empregadas para a caracterização destes materiais quanto aos aspectos de velocidade de propagação de chama e emissão de fumaça. O maior detalhamento desta instrução técnica será feito no item “demanda de ensaios de inflamabilidade” da revisão bibliográfica.

Motivação para o trabalho

O crescente uso de materiais poliméricos, aliado às diversas tragédias que se sucedem a cada ano envolvendo incêndios em ambientes domésticos ou coletivos, têm colocado na ordem do dia 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 (GALLO & AGNELLI, 1998). É neste contexto que estudos relacionados à determinação de 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 (COMPOSITES & PLÁSTICOS DE ENGENHARIA, 2008). 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.

Os materiais poliméricos aplicados em artigos utilizados na construção civil e na indústria de transportes devem atender, além de especificações de segurança e de serviço, às necessidades

de uso por um longo período de tempo. Estudos preliminares destes materiais tornam-se de extrema necessidade, a fim de gerar material base para estudos futuros que contemplem a análise destes materiais após o envelhecimento.

A avaliação de inflamabilidade dos materiais poliméricos pode ser feita através de ensaios em larga escala, onde se procura verificar o desempenho dos materiais em situação real de incêndio. Contudo, por serem muito dispendiosos, além de demandarem um tempo grande para a sua execução, tais ensaios se prestam especificamente para a homologação de produtos acabados. Para fins de seleção de materiais com vistas à criação de novos produtos resistentes à chama foram desenvolvidos testes em escala de laboratório, os quais apesar de não fornecerem informações fidedignas a respeito do comportamento dos materiais em condições de incêndio, se prestam muito bem para finalidade de comparação do desempenho de diferentes materiais ou de diferentes formulações do mesmo polímero principal (GALLO & AGNELLI, 1998).

Neste estudo são avaliadas as propriedades de inflamabilidade e emissão de fumaça de materiais poliméricos através dos ensaios de queima vertical, queima horizontal, ponto de fulgor, ponto de auto-ignição, índice de oxigênio e densidade de fumaça. A estabilidade térmica dos materiais foi estudada a partir das curvas termogravimétricas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Polímero

Os polímeros são tipos de macromoléculas. Dentro de cada macromolécula, os átomos estão ligados entre si através de ligações interatômicas covalentes. Estas longas moléculas são compostas por entidades estruturais conhecidas por unidades *mero*, as quais se repetem sucessivamente ao longo da cadeia. O termo monômero refere-se à matéria-prima utilizada para síntese de homopolímeros e copolímeros (CALLISTER, 2002).

Os homopolímeros são derivados de uma única espécie de monômero. Já os copolímeros são derivados de mais de uma espécie de monômero. Há diversas categorias de copolímeros, cada uma sendo caracterizada por uma forma particular de organização das unidades de repetição ao longo da cadeia (aleatórios, alternados, em bloco e enxertados) (YANG & LOVELL, 1991). Os terpolímeros, como por exemplo o ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), são polímeros em que a cadeia principal é formada por três meros diferentes; mas no meio industrial, os terpolímeros são usualmente referenciados como copolímeros (CANEVAROLO JR., 2006).

Os polímeros podem ser classificados também quanto ao comportamento mecânico. Os *termoplásticos* são polímeros que amolecem e fluem quando submetidos a um aumento substancial da temperatura e marginal de pressão; podendo ser moldados nestas condições. Retiradas as solicitações de pressão e temperatura, estes materiais se solidificam adquirindo a forma do molde. Novas aplicações de pressão e temperatura reiniciam o processo. Além disto, os termoplásticos possuem cadeia linear ou ramificada. Exemplos: polipropileno, poli(cloreto de

vinila), polietileno. Os *termofixos* são plásticos que, quando sujeitos a um aumento de temperatura e/ou pressão, também amolecem e fluem, adquirindo a forma do molde. No entanto, durante este processo, reagem quimicamente formando ligações cruzadas entre as cadeias e se solidificam. Portanto, subseqüentes aumentos de pressão e temperatura não têm mais influência, tornando-os materiais infusíveis. Exemplos: resina epóxi, resina de fenol-formaldeído. Os *elastômeros* são polímeros que na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente depois da retirada do esforço. Para apresentar estas características, os elastômeros normalmente possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com uma baixa densidade de ligações cruzadas (CANEVAROLO JR., 2006).

Além da classificação dos polímeros quanto ao comportamento mecânico, é possível classificá-los quanto ao desempenho mecânico. Os *temoplásticos convencionais* (commodities) são polímeros de baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção e facilidade de processamento; como por exemplo o poli(cloreto de vinila) e o poliestireno. Os *temoplásticos especiais* são polímeros com custo levemente superior aos convencionais, e características um pouco melhores; e dentre estes se pode citar o copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN) e o homopolímero polimetacrilato de metila (PMMA). Os *temoplásticos de engenharia* são utilizados na confecção de peças de bom desempenho para aplicações em dispositivos mecânicos (engrenagens, peças técnicas para a indústria eletroeletrônica e automobilística). Exige-se portanto destes polímeros, alta resistência mecânica, boa tenacidade, excelente estabilidade dimensional. São exemplos o politereftalato de butileno (PBT), o policarbonato (PC) e o terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS). Os *temoplásticos de engenharia especiais* são usados em aplicações em que a resistência à alta temperatura é a exigência maior, e como exemplo tem-se polímeros contendo enxofre (polisulfonas), poliimidas, e o poliéter-éter-cetona (PEEK) (CANEVAROLO JR., 2006).

2.2 - Poli(cloreto de vinila) – Histórico

O desenvolvimento das resinas de PVC teve início em 1835, quando Justus von Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila (MVC), um gás à temperatura ambiente. Mas o primeiro

registro da polimerização do MVC e obtenção do PVC ocorreu em 1872, quando E. Bauman descreveu a mudança do MVC induzido pela luz branca para um produto sólido branco, o PVC. Em 1912, F. Klatte descobriu que a reação do gás acetileno com cloreto de hidrogênio resultava na produção do poli(cloreto de vinila); procedimento hoje conhecido como a rota do acetileno, e também como processo mais simples de produção comercial do polímero. Em 1926, W. Semon descobriu como processar o PVC de forma a torná-lo extremamente flexível, através da aditivção com plastificantes. E nos anos 20 ocorreu a primeira produção comercial de PVC, nos Estados Unidos. No Brasil a produção teve início apenas em 1954 (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

2.3 - Poli(cloreto de vinila)

O poli(cloreto de vinila) é o segundo maior termoplástico em termos de volume produzido, e é o primeiro se forem consideradas as possibilidades de modificações; com uma demanda mundial de resina superior a 33 milhões de toneladas no ano 2006 (FIRE, 1937; RODOLFO JR. & MEY, 2007).

O PVC pode ser considerado o mais versátil dentre os plásticos. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível. Esta grande faixa de variação de propriedades permite que o PVC seja utilizado em aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se em parte também a sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo o mesmo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação (RODOLFO JR & MEY, 2007).

O poli(cloreto de vinila) possui as seguintes características: peso molecular entre 10^4 e 10^5 , densidade de $1,39 \text{ g/cm}^3$, cristalinidade entre 5 e 15 %, T_m (temperatura de fusão cristalina) de 273°C e T_g (temperatura de transição vítrea) de 81°C (MANO, 1991).

O PVC é obtido a partir de 57 % de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (salgema), e 43 % de insumos provenientes de fontes como o petróleo e o gás natural (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

O grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna sua molécula polar, o que aumenta a sua afinidade e permite a sua mistura com uma gama de aditivos muito maior que a de qualquer termoplástico (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

Quanto ao caráter inflamável do material, deve-se considerar a composição final do polímero. Nenhum artigo de consumo é feito puramente de poli(cloreto de vinila), já que quando o polímero puro é aquecido, ele degrada e se decompõe. Desta forma, para se obter objetos em formatos desejáveis a partir de aquecimento é necessária a adição de aditivos que atuam como estabilizantes térmicos. Lubrificantes e modificadores de impacto podem ser adicionados para auxiliar o processamento do polímero. Cargas minerais de enchimento como carbonato de cálcio são adicionadas para reduzir os custos de produção e também alteram a rigidez do produto final; e quantidades de pigmentos orgânicos ou inorgânicos podem ser utilizadas para colorir o material. Os compostos finais podem chegar a ter entre 50 até 75 % de PVC apenas, mas desde que nenhum plastificante tenha sido adicionado, este será caracterizado como um composto rígido de PVC (FIRE, 1937).

A decomposição térmica do PVC durante o processamento ou a queima do material provoca a emissão de uma fumaça tóxica e irritante. Esta fumaça contém uma porção considerável de cloreto de hidrogênio (gás irritante). No caso das composições flexíveis de PVC, a combustão do material leva à emissão de uma fumaça preta, resultante da decomposição do plastificante (TITOW, 1984).

Outros produtos da pirólise do PVC incluem benzeno, tolueno, naftaleno e derivados destes compostos. Com o fornecimento de concentrações adequadas de oxigênio e vapor d'água, monóxido de carbono e dióxido de carbono também são formados como produtos da combustão do material (TITOW, 1984).

A queima de poli(cloreto de vinila) rígido também forma cinzas durante a combustão. A discussão sobre as características de queima do PVC exige que antes se faça uma distinção entre os possíveis compostos. O PVC rígido não entra em ignição facilmente: a temperatura de ignição é de aproximadamente 557 °C (e uma vez em ignição, não produz calor suficiente para manter o processo de combustão). Ou seja, o PVC rígido não suporta sua própria combustão (FIRE, 1937).

No entanto, o polímero rígido não pode ser utilizado em todas as aplicações devido às suas propriedades. A fim de melhorar sua flexibilidade, é adicionada uma substância chamada plastificante, um composto orgânico que contem carbono, hidrogênio e oxigênio e é normalmente um combustível líquido. Esta adição muda não apenas a rigidez do polímero, assim como as suas características de queima. A temperatura de ignição do PVC flexível pode estar em torno de 435 °C, dependendo da quantidade de plastificante utilizada (FIRE, 1937).

2.4 - Obtenção do monômero cloreto de vinila e síntese do PVC

A produção do MVC é realizada por meio de duas rotas principais. O processo balanceado ou rota do eteno-cloro, mais utilizada mundialmente e a rota do acetileno, que teve importância até 1960 (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

O processo balanceado é baseado na produção de um intermediário, o 1,2-dicloroetano (EDC), a partir do eteno. Em seguida o intermediário é encaminhado para uma etapa de craqueamento, obtendo-se assim o monômero cloreto de vinila.

Para a obtenção do polímero PVC, utiliza-se a rota de polimerização em cadeia, aplicável aos monômeros vinílicos. Ainda para esta rota, são possíveis três mecanismos para o processo: via radical livre, aniônico e catiônico. No entanto, para a produção comercial, é comumente utilizado o mecanismo via radical livre (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

As reações baseadas neste último mecanismo podem ser divididas em estágios. O estágio de iniciação de cada uma das macromoléculas poliméricas corresponde à decomposição do iniciador, gerando espécies altamente energéticas, capazes de interagir com a dupla ligação

presente no monômero. Durante a propagação, o radical monomérico reage com outra molécula de monômero e assim sucessivamente, formando macro-radicais. No último estágio, a terminação, ocorre a estabilização dos macro-radicais (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

2.5 - Resina de poliéster insaturado

As resinas UP (poliéster insaturado) comerciais são misturas de polímeros lineares insaturados de baixa massa molar, resultantes da esterificação de ácidos insaturados bifuncionais ou seus anidridos com um ou mais glicóis, dissolvidos em um monômero polimerizável via mecanismo radicalar, geralmente o estireno (ST). Os dois componentes correagem e a resina endurece após a introdução de um iniciador, normalmente um peróxido, e um acelerador, formando uma estrutura rígida e não fusível (HSU & LEE, 1993).

O estireno é, portanto, um diluente também insaturado, que também tem a função de interligar esses polímeros e permitir que eles sejam processados no estado líquido. As insaturações dos átomos de carbono, tanto do polímero quanto do estireno, são muito reativas e podem ser facilmente rompidas pela presença de radicais livres. Esta ruptura inicia a reação em cadeia que interliga as moléculas para transformar a resina originalmente líquida em uma massa sólida e infusível. Este processo é conhecido como cura (CARVALHO, 2002).

O processo de cura das resinas de poliéster insaturado é de fundamental importância para as propriedades do produto final. As resinas comerciais têm cerca de 30 à 40 % de estireno (SANCHEZ, 1996).

Alguns estágios caracterizam a reação de cura de um poliéster insaturado e o ST. O primeiro estágio é o período de indução, em que os primeiros radicais livres formados reagem com os inibidores, adicionados para aumentar o tempo de vida da resina. Com o consumo dos inibidores e a geração de uma concentração crítica de radicais, a reação em cadeia ocorre, sendo teoricamente um processo autocatalítico. O ponto de gel é atingido quando a estrutura tridimensional começa a se formar (SANCHEZ, 1996).

Atualmente, as resinas de poliéster insaturado reforçadas com fibra de vidro têm sido utilizadas na fabricação de laminados para aplicação em carrocerias, caminhões-baú, revestimentos de superfícies interiores e exteriores (tetos, paredes, centros cirúrgicos); e também na fabricação de placas de sinalização de trânsito e telhas. Alta resistência mecânica, estabilidade química, fácil manuseio, limpeza, higiene e redução de peso são vantagens citadas pelos fabricantes.

2.6 – Resina ortoftálica

As resinas ortoftálicas estão inseridas na classe de resinas de poliéster insaturado, e são originadas da reação dos grupos carboxila de di-ácidos com a hidroxila dos glicóis, formando grupos ésteres (CARVALHO, 2002).

Os glicóis usados para fazer estes poliésteres são todos saturados, por exemplo, o propileno glicol. Os di-ácidos podem ser saturados (neste caso, ortoftálico) ou insaturados (maleico). As insaturações do maleico dão aos poliésteres a reatividade necessária para fazer a cura. A proporção entre os di-ácidos saturados e o maleico pode ser variada para controlar a densidade das insaturações, densidade esta que tem grande influência na reatividade e na vitrificação das resinas (CARVALHO, 2002).

Neste trabalho serão estudadas, além do PVC, as características de inflamabilidade da resina ortoftálica pura e também de nanocompósitos confeccionados com resina ortoftálica e argila. O item 2.7 traz, portanto, a definição de materiais compósitos e nanocompósitos e uma breve revisão bibliográfica sobre o uso destes materiais em diversas aplicações.

2.7 – Compósitos e nanocompósitos

Muitas de nossas tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, materiais cerâmicos e polímeros convencionais. Isso é especialmente verdadeiro para os materiais necessários para aplicações aeroespaciais, subaquáticas e de transporte. As combinações e as faixas das propriedades dos

materiais foram, e ainda estão sendo ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos (CALLISTER, 2002).

De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. Além disso, o material compósito deve ser feito artificialmente, e as fases constituintes são quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta. Muitos materiais compósitos são compostos apenas de duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (CALLISTER, 2002).

Recentemente, os limites de otimização têm sido atingidos com os materiais compósitos tradicionais. Isto porque, ao atingir determinadas propriedades, outros parâmetros podem ser afetados. Em adição a isto, defeitos macroscópicos devido à existência de regiões com alta ou baixa densidade da fase dispersa podem levar ao colapso ou aparecimento de falhas nas estruturas dos compósitos. Surge dentro deste contexto uma oportunidade de ampliar a obtenção de materiais com diferentes propriedades, utilizando para isto a fase dispersa em escala nanométrica (AJAYAN *et al.*, 2003).

A diferença mais clara entre os compósitos e nanocompósitos poliméricos está no tamanho das partículas de reforço. Mas, além disto, as partículas em escala nanométrica não criam regiões de grande concentração de tensão, e, portanto, não comprometem a maleabilidade do polímero. Outro fator que deve ser somado ao efeito do tamanho das nanopartículas é o aumento da área interfacial entre as fases do material estrutural (AJAYAN *et al.*, 2003).

Inúmeras aplicações de nanopartículas podem ser citadas, e o crescente desenvolvimento desta tecnologia tende a intensificar ainda mais a utilização destes materiais. Desde a descoberta dos nanotubos de carbono, têm sido desenvolvidas pesquisas voltadas para o potencial destes em aplicações biomédicas. Yang (2007) demonstraram o potencial de nanotubos de carbono para

facilitar a comunicação entre enzimas e o seu meio externo, com eficiente transferência de elétrons, o que é favorável ao desenvolvimento de biosensores eletroquímicos.

Para a indústria de eletro-eletrônicos é de significativo interesse o desenvolvimento de métodos de fabricação de estruturas em escala nanométrica; e assim possibilitar a criação de sistemas em miniatura e também obter circuitos com propriedades físicas diferentes daqueles confeccionados com materiais em escalas convencionais (WALTON *et al.*, 2007).

O estudo da nanociência e nanotecnologia tem permitido criar materiais com propriedades elétricas e ópticas significativamente diferentes, se comparados com as partículas em tamanho original. Propriedades estas que podem ser de grande vantagem na fabricação de acessórios ópticos e eletrônicos (CHOI *et al.*, 2007).

Na construção civil, o estudo de nanopartículas ganha atenção especial. Devido ao alto teor de cloro na estrutura molecular do PVC, estruturas sem plastificantes apresentam boas características de inflamabilidade e não há grande necessidade de adição de retardantes de chama. No entanto, quando queimados, estes materiais podem gerar fumaça. A fim de diminuir a densidade de fumaça, nanopartículas de supressores de fumaça podem ser adicionadas à formulação; como óxido de molibdênio, alumina trihidratada e borato de zinco (YONG-ZHONG *et al.*, 2008).

2.8 – Blendas poliméricas

A combinação de polímeros já existentes tem como objetivo obter materiais com propriedades combinadas.

Blenda polimérica é definida como a mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja elevado grau de reações químicas entre os componentes. O grau de dispersão entre as moléculas deve ser o mais adequado possível para que ocorra a desejada combinação de propriedades (BRANCIFORTE, 1994; DESIDERÁ, 2007).

As propriedades das blendas dependem primeiramente, da miscibilidade dos componentes envolvidos. O termo miscibilidade está diretamente relacionado com solubilidade. Polímeros miscíveis possuem uma única fase. Por outro lado, blendas imiscíveis tendem a separar fases, originando misturas heterogêneas. A miscibilidade é governada pelos aspectos termodinâmicos da mistura, ou seja, é uma característica intrínseca do material (BRANCIFORTE, 1994; DESIDERÁ, 2007).

As figuras de 1 à 4 mostram as estruturas químicas dos materiais poliméricos estudados neste trabalho:

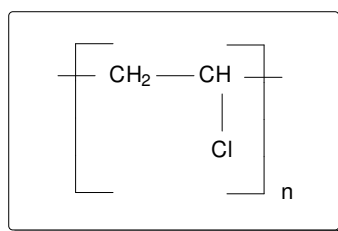


Figura 1: Policloreto de vinila

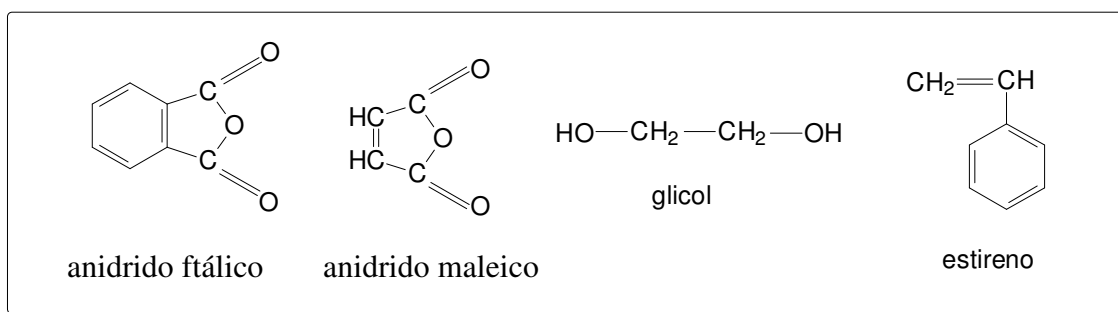


Figura 2: Poliéster insaturado de anidrido maleico, anidrido ftálico, etileno glicol e estireno.

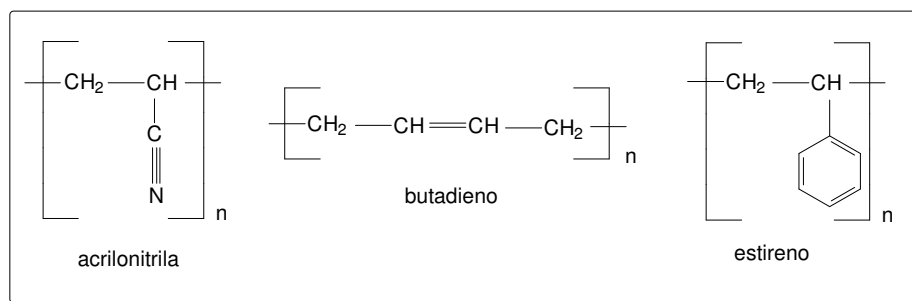
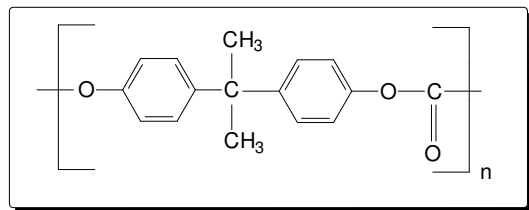
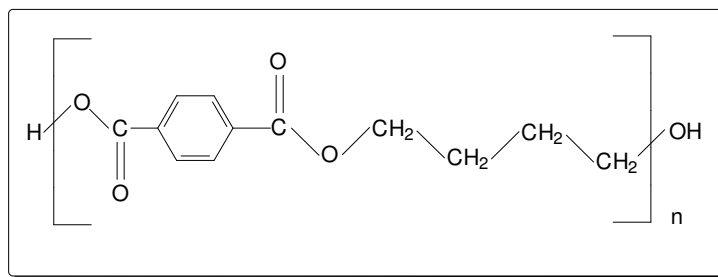


Figura 3: Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno.



Polycarbonato



Poli(tereftalato de butileno)

Figura 4: Componentes da blenda PC/PBT.

2.9 – Montmorilonita – silicatos como agentes de reforço em nanocompósitos

Silicatos como a montmorilonita (MMT) têm sido estudados nas últimas décadas, atuando como materiais de reforço de matrizes poliméricas devido a características como alta razão de aspecto e possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas de silicato na matriz polimérica. Geralmente, para obter uma interação satisfatória da argila com polímeros orgânicos, os cátions presentes na superfície da montmorilonita são trocados por moléculas orgânicas contendo um grupo de cátions, e assim produzir uma argila organofílica (SANTOS, 1989).

Três tipos de materiais estruturais podem ser gerados a partir da dispersão de partículas de argila em uma matriz polimérica. O resultado final é dependente do polímero e do silicato utilizados e da intensidade das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as camadas de silicato (SOUZA *et al.*, 2006).

Em um compósito convencional, a argila em forma de tactóides se dispersa no seu estado agregado original, não havendo nenhuma intercalação da matriz polimérica dentro da argila. Em um nanocompósito intercalado, a inserção das moléculas de polímero na estrutura da argila ocorre de uma maneira cristalograficamente regular. Em um nanocompósito do tipo intercalado, normalmente, a intercalação da argila ocorre por apenas poucas camadas moleculares de polímeros. No sistema intercalado, o polímero expande as galerias das camadas de silicato, mas preserva o empilhamento organizado das camadas, enquanto que em um sistema esfoliado as camadas de silicato são dispersas na matriz como camadas individuais (SOUZA *et al.*, 2006).

A figura 5 traz a ilustração das estruturas de microcompósitos, nanocompósitos intercalados e nanocompósitos esfoliados.

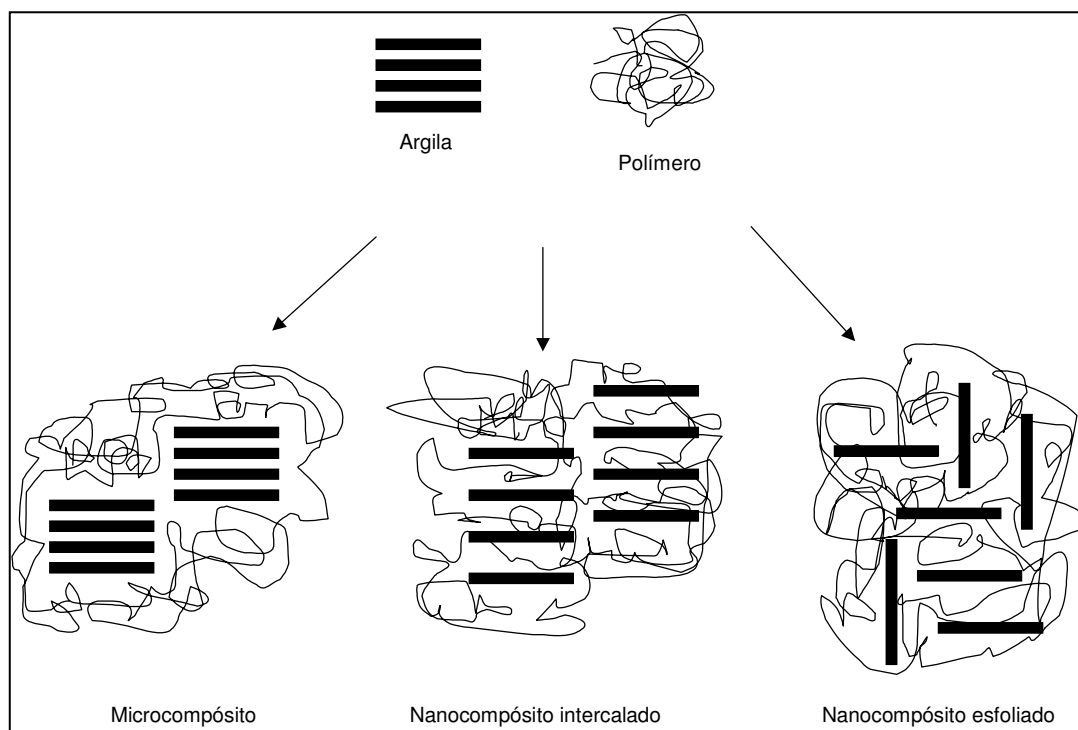


Figura 5: Estruturas de microcompósitos e nanocompósitos.

2.10 – Retardantes e supressores de fumaça

Os retardantes de chama reduzem a capacidade de propagação da chama, e no caso de aplicação em PVC, aumentam a tendência para a auto-extinção. Nessa classe de aditivos destacam-se os compostos de antimônio, as parafinas cloradas e os plastificantes fosfatados. Todos estes aditivos agem principalmente na etapa de pirólise, capturando e estabilizando os radicais livres formados e evitando a propagação da reação de combustão (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

O hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ou ATH (alumina trihidratada) é largamente empregado como retardante de chama em materiais processados em temperaturas abaixo de 250 °C. Na temperatura entre 250 – 300 °C a ATH se decompõe endotermicamente, 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 anti-chama desde 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 (TROMBINI, 2004).

O hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, tem atuação muito semelhante ao hidróxido de alumínio, mas possui uma temperatura de decomposição mais elevada (cerca de 330 °C), sendo indicado para polímeros com temperaturas de processamento elevadas, como poliamidas e poliésteres (TROMBINI, 2004).

O óxido de antimônio (Sb_2O_3) é utilizado como retardante de chama, neste trabalho, nas formulações para teste do poli(cloreto de vinila). Segundo Gallo e Agnelli (1998), este é praticamente o único composto de antimônio usado como retardante de chama. E também, não se tem até o presente momento, nenhuma interpretação teórica satisfatória sobre o modo de ação do composto. Acredita-se, porém, que sua atuação se dê sobre o mecanismo de radicais livres que propicia a combustão.

O Sb_2O_3 , embora não muito efetivo como retardante de chama quando empregado na ausência de um halogênio, tem significativa atividade em polímeros halogenados como o PVC. É tipicamente adicionado entre as faixas de 3 – 7 phr (partes por cem partes de resina). O emprego do óxido de antimônio em PVC tende a elevar o nível de fumaça relativo à massa de material utilizada, em ensaios de pequena escala. Por outro lado, o total de fumaça gerada pode ser menor em testes de grande escala ou em condições reais de incêndio, devido à redução de material queimado ou redução da taxa de queima (WEIL *et al.*, 2006).

Os supressores de fumaça, além da redução da combustibilidade, liberam gases ou vapores que diluem os produtos formados durante a queima do material polimérico. Os principais aditivos supressores de fumaça empregados em formulações de PVC são a alumina trihidratada

(ATH), o borato de zinco e os estannatos de zinco; os quais, quando expostos a altas temperaturas, decompõe-se endotermicamente, absorvendo energia da chama, e liberando vapor de água, o que dilui o oxigênio necessário à manutenção da combustão, bem como os gases de combustão (RODOLFO JR. *et al.*, 2006).

Os compostos de molibdênio também são conhecidos como aditivos para formulações de baixa densidade de fumaça. Estudos têm mostrado que os molibdatos agem na fase sólida, já que grande parte do molibdênio é encontrado no resíduo carbonoso (WEIL *et al.*, 2006).

2.11 - Princípios da combustão

O processo de combustão assim como o controle deste são essenciais para a existência humana no planeta. Em 1996, aproximadamente 85 % da energia utilizada nos Estados Unidos foi obtida através de fontes de combustão (TURNS, 2000).

Define-se combustão como uma rápida oxidação e que gera calor e luz, ou apenas calor; ou ainda, uma lenta oxidação acompanhada por uma pequena liberação de calor e nenhuma luz. Estas definições enfatizam a importância das reações químicas na combustão. E também mostram o porquê de o processo de combustão ser tão importante: a combustão transforma a energia armazenada nas ligações químicas em calor (TURNS, 2000).

2.12 - Inflamabilidade de plásticos

A inflamabilidade dos materiais é uma propriedade muito importante. Quando um polímero orgânico é aquecido, ele vai progressivamente sofrendo modificações, a princípio físicas e depois químicas, terminando por sofrer decomposição total em produtos voláteis. Se o polímero tem aditivos minerais como caulim e dióxido de titânio, a combustão total deixa cinzas, nas quais se encontram aqueles aditivos. A facilidade de queima dos polímeros orgânicos é uma desvantagem (MANO, 1991).

Conforme a composição química do polímero, a decomposição térmica pode ser facilitada ou dificultada. Polímeros de fácil decomposição, como o nitrato de celulose, nem permitem a quantificação da propriedade, pela rapidez da combustão. Os polímeros termorrígidos, como as resinas fenólicas, apresentam maior dificuldade de combustão, e por isso são usados na confecção de peças para uso elétrico. Quando o polímero apresenta anéis aromáticos e ausência de cadeias parafínicas há um auto-retardamento da sua inflamabilidade, sem manutenção da chama. A existência de grupos éster favorece o desprendimento de CO₂ por aquecimento, contribuindo também para o auto-retardamento da chama (MANO, 1991).

A forma como qualquer material queima depende de muitos parâmetros e condições. Entre estes, podemos citar alguns: forma molecular do material (átomos e arranjo espacial), o estado físico (sólido, líquido ou gasoso), o formato e dimensões, a configuração durante a queima (posição horizontal ou vertical), fonte de ignição utilizada, facilidade de entrar em ignição do material, a necessidade de oxigênio para combustão, condutividade térmica do material, velocidade de chama, ventilação e condições do ambiente, umidade presente no material, geração de gás proveniente da queima do material, temperatura de fusão, temperatura de ignição. Estes e outros fatores explicam porque a combustibilidade de plásticos não é um assunto simples e de fácil caracterização (FIRE, 1937).

Os métodos mais comuns para a avaliação da inflamabilidade de plásticos medem o tempo necessário para a chama percorrer um filme polimérico, sob determinadas condições, como por exemplo, o método ASTM D 2843. Outro método bastante usado é o proposto pelo Underwriters Laboratories, sob a designação UL 94 V (MANO, 1991).

2.13 - Processo de queima

O processo de queima dos materiais plásticos e também de outros materiais de natureza orgânica pode ser dividido em cinco estágios. Durante o *aquecimento*, o calor de uma fonte externa é fornecido ao material, de forma que sua temperatura seja progressivamente aumentada. Na *pirólise*, os diferentes componentes do material atingem a sua temperatura de decomposição e uma série de compostos passam a ser liberados. Dentre estes compostos podem ser citados os

gases combustíveis, gases não-inflamáveis (vapor d'água e dióxido de carbono), líquidos, partículas sólidas (fuligem e cargas minerais) e radicais livres. As diferentes combinações destes componentes liberados dão origem à fumaça. Na maioria dos casos, a pirólise ocorre por mecanismo de radicais livres, o processo envolve a formação de grupos hidroperóxidos (ROOH), cuja decomposição produz espécies altamente reativas. Na etapa de *ignição* ocorre a migração dos produtos da pirólise para a superfície do material, e estes, conseqüentemente entram em contato com o oxigênio formando a chamada zona de queima gasosa. Nesta região, as condições de temperatura e concentração de gases (combustíveis e oxigênio) atingem níveis que permitem a ignição por uma fonte externa de calor, ou ainda, se a temperatura for suficientemente alta, por auto-ignição. No estágio de *propagação* (ou combustão), os radicais livres formados na etapa de pirólise desencadeiam reações de combustão altamente exotérmicas, e o calor liberado nestas reações sustenta o mecanismo de retroalimentação térmica, permitindo portanto a manutenção das etapas de pirólise e ignição enquanto houver material combustível disponível. Na fase de *extinção* as quantidades de combustível e oxigênio diminuem, até que o calor gerado na etapa de combustão não é suficientemente capaz de sustentar o processo de retroalimentação térmica (RODOFOLFO JR. *et al.*, 2006; GALLO & AGNELLI, 1998).

2.14 – Demanda de ensaios de inflamabilidade

A Instrução técnica (IT) nº 10, emitida pelo corpo de bombeiros do estado de São Paulo, estabelece as condições a serem atendidas pelos materiais de acabamento e revestimento empregados nas edificações, para que na ocorrência de incêndio, restrinjam a propagação de fogo e o desenvolvimento de fumaça. A instrução se aplica a todas as edificações onde são exigidos *controles de materiais de acabamento e revestimento* (CMAR).

A IT citada fornece a tabela de classificação dos materiais conforme a velocidade de propagação de chama e emissão de fumaça.

Para a avaliação da velocidade de propagação de chama do material utiliza-se a norma NBR 9442: “Materiais de construção – Determinação do índice de propagação superficial de

chama pelo método do painel radiante”. O ensaio utiliza corpos-de-prova de 150 mm x 460 mm e tem duração de aproximadamente quinze minutos.

A emissão de fumaça é avaliada a partir do procedimento descrito pela norma ASTM E 662: “Densidade óptica de fumaça gerada por materiais sólidos”. O ensaio tem duração estimada de 20 minutos e utiliza corpos-de-prova de 76,2 x 76,2 mm.

Além da tabela de classificação de materiais e das normas a serem utilizadas, a IT traz o anexo B, contendo os tempos de duração de ensaios e informações sobre resultados de resistência ao fogo e tempo de atendimento aos critérios de avaliação (integridade, isolamento térmica) para alvenarias (parede de tijolo de barro, parede de bloco vazado de concreto, parede de tijolo cerâmico). E como nota genérica, esclarece: “Os casos não explicitados na instrução técnica, deverão ser analisados em Comissão Técnica”.

Frente ao crescente uso de materiais poliméricos na construção civil e também em outras aplicações, como, por exemplo, na indústria de transportes, fica clara a necessidade de estudo das características de inflamabilidade destes materiais, e assim gerar informações que possam dar respaldo à criação de códigos e leis de orientação e controle do uso de materiais poliméricos.

2.15 - Métodos para a avaliação de inflamabilidade

O entendimento das condições que permitem a ignição, a manutenção e a propagação de uma chama pode auxiliar na elaboração de medidas de contenção e até mesmo de prevenção de incêndios (KANURY, 1977).

2.15.1) Índice de oxigênio.

Uma avaliação quanto à queima pode ser realizada por meio da determinação do índice de oxigênio (OI), que é uma medida da facilidade com que os materiais poliméricos sofrem ignição. Como o processo de queima envolve várias etapas, o OI é uma medida parcial da inflamabilidade dos polímeros, pois mede, na verdade, a capacidade do material sofrer ignição na condição de

escassez de oxigênio. Assim, quanto menor o índice de oxigênio de um material, maior a facilidade de este sofrer ignição.

O índice de oxigênio representa a quantidade mínima de oxigênio numa mistura gasosa, que garante a ignição e manutenção de uma chama alimentada pela decomposição do material, caracterizando-se este, portanto, como um combustível.

Define-se por índice de oxigênio a mínima concentração de oxigênio (em uma mistura de oxigênio e nitrogênio), expressa em porcentagem, que é capaz de suportar o processo de combustão do material por um tempo pré-determinado.

Duas normas similares são descritas para que se faça o ensaio de índice de oxigênio. A norma ASTM G 125 – 00 “Medida das condições limites para manutenção da combustão de materiais líquidos e sólidos em atmosfera de gás oxidante” ressalta que durante o teste gera-se equilíbrio entre o calor liberado pela combustão da amostra e o calor perdido para a atmosfera circundante, resultando em um tempo de queima. Segundo a norma os limites podem ser: gás oxidante, temperatura e pressão. A norma ASTM D 2863 – 00 “Medida de concentração mínima de oxigênio para a combustão de material plástico” traz também o procedimento para a medida do índice de oxigênio, e apresenta equipamento e padronização das amostras similares à norma anterior.

2.15.2) Pontos de auto-ignição e de fulgor.

A norma ASTM D 1929 – 96 descreve os procedimentos de análise do ponto de auto-ignição e ponto de fulgor de materiais plásticos. O ponto de fulgor é a temperatura mínima em que, sob condições específicas, gases inflamáveis são liberados em concentrações suficientes para provocar a ignição do material, utilizando uma chama piloto. As amostras são colocadas dentro de um forno de ignição à ar quente. O ponto de auto-ignição é a temperatura mínima em que as propriedades de auto-aquecimento da amostra provocam a ignição do material, ou então, a temperatura mínima em que a ignição da amostra, por si só, é atingida. Este último ensaio é realizado na ausência de fonte de ignição, e as amostras são colocadas em um forno de ignição à ar quente. Os resultados obtidos em ambos os testes podem ser utilizados para comparar as

características de ignição de diferentes materiais, e os valores representam a menor temperatura em que deve estar o ar circundante à amostra, para que o material entre em ignição, sob às condições do ensaio. Portanto, pontos de fulgor e auto-ignição maiores representam melhores características de inflamabilidade (maior dificuldade para entrar em ignição).

2.15.3) Inflamabilidade.

Ensaio de queima vertical permitem estabelecer o tempo de permanência de chama. Ou seja, representam o tempo em que a degradação do material, pela temperatura da chama, libera compostos combustíveis.

Ensaio de queima horizontal representam a velocidade de propagação de chama, ou seja, estão relacionados diretamente à reatividade do material, e, portanto, à taxa de decomposição do material e conseqüente liberação de compostos combustíveis.

Segundo a norma ASTM D 4804 – 98, “Determinação das características de inflamabilidade de materiais poliméricos não rígidos”, as amostras são ensaiadas na posição vertical, utilizando-se uma chama de 20 mm. A fonte de ignição é aplicada duas vezes por 2-3 s na base do corpo-de-prova (disposto na posição vertical), e o tempo de extinção de chama é medido após a remoção da chama piloto. Quanto menor o tempo de permanência da chama, maior é o caráter auto-extinguível do material.

O ensaio de queima vertical é também descrito pela norma ASTM D 3801 – 00, e aplica-se à materiais plásticos sólidos. A amostra é disposta verticalmente, e a chama é aplicada ao corpo-de-prova por até dois tempos de 10 s. O teste deve ser realizado dentro de uma câmara fechada (capela de laboratório) e com a presença de um sistema de exaustão. Assim como a avaliação feita a partir do ensaio da norma ASTM D 4804, quanto menor o tempo de permanência da chama, maior é o caráter auto-extinguível do material.

A entidade privada norteamericana *Underwriters Laboratories* é responsável pela normalização de produtos de uso doméstico. As normas estabelecidas por esta entidade tratam das condições de ensaios de diversos testes de inflamabilidade para materiais poliméricos.

Segundo o Underwriter Laboratories há dois programas de teste de pré-seleção para medir as características de inflamabilidade de materiais plásticos. O primeiro determina a tendência do material de extinguir ou de propagar uma chama, uma vez que tenha sido feita a ignição do material. Este primeiro programa é descrito pela UL 94, a norma para inflamabilidade de materiais plásticos.

O segundo programa de teste mede a resistência de materiais plásticos para entrar em ignição, através de uma fonte elétrica de ignição. A resistência dos materiais à ignição e as características de propagação na superfície são descritas na UL 746A.

Será dada maior ênfase à descrição da UL 94, já que esta segue a linha de trabalho do presente estudo.

A UL 94 contempla 12 classificações para os materiais plásticos. Estas classificações são atribuídas com base nos resultados obtidos a partir de testes de pequena escala (realizados em laboratório).

Estas classificações, subdivididas em três agrupamentos, são usadas para distinguir as características de queima de um material polimérico, após a amostra ter sido exposta à chama e sob condições controladas de laboratório.

Os materiais comumente utilizados na fabricação de componentes estruturais e de isolamento de produtos eletrônicos são classificados como: 5VA, 5VB, V-0, V-1, V-2 e HB. Para os materiais de baixa densidade, existem as classificações: HF-1, HF-2 e HBF. E os materiais filme podem ser classificados como: VTM-0, VTM-1 ou VTM-2.

Para este trabalho, são de interesse as seis primeiras classificações citadas, de 5VA à HB.

De acordo com os testes descritos para a UL 94, as amostras são orientadas em posição horizontal ou vertical, de acordo com a especificação do método a ser utilizado, e são submetidas à chama (a partir de uma fonte de ignição) por um período pré-determinado. Em alguns ensaios a

chama é aplicada apenas uma vez, como no caso do ensaio de queima horizontal (HB), enquanto que em outros testes a chama é aplicada por duas vezes ou mais.

Uma taxa de propagação HB indica que o material foi testado em posição horizontal, e que o valor encontrado é inferior a um valor máximo definido pela norma.

As classificações V-2, V-1 e V-0 indicam que o material foi testado em posição vertical e que a chama se auto-extinguiu dentro de um tempo pré-determinado após a remoção da fonte de ignição. Estas classificações ainda indicam se houve gotejamento de material capaz de provocar a ignição de um algodão (indicador) posicionado logo abaixo da amostra. O ensaio de queima vertical, avalia a capacidade do material de propagar a chama na mesma direção em que se propagam os produtos de pirólise. E por este motivo o teste é considerado bastante rigoroso, pois as condições de queima são propositadamente favoráveis

A norma UL 94 também descreve métodos em que a fonte de ignição é aplicada por mais de cinco vezes, e estes dão origem às classificações 5VA e 5VB.

Um procedimento para a queima de materiais plásticos, na posição horizontal, é descrito pela norma ASTM D 635 – 98. A amostra deve ser exposta à chama por 30 s. O tempo e a extensão da queima são medidos. O teste deve ser realizado dentro de uma câmara fechada e com sistema de exaustão. Materiais que permitem a manutenção de chama, e ainda possibilitam maior velocidade de propagação da mesma, podem ser classificados como mais inflamáveis.

A norma ASTM F 1550 – 01 trata da análise de amostras dispostas horizontalmente com o uso de uma fonte de ignição. Tem como finalidade mensurar a taxa de liberação de calor, o pico e o total de calor liberado. De acordo com o procedimento, o calor liberado é medido em função do oxigênio consumido durante o teste. O ensaio possibilita a medida da capacidade de aquecimento do material (característica dependente da composição química do mesmo) e, portanto estabelece uma medida confiável para comparação de risco de incêndio de diferentes materiais.

Um outro ensaio, descrito pela norma ASTM E 162 – 02a, referente à inflamabilidade superficial de materiais empregando uma fonte de energia de calor radiante, faz-se dispondo as amostras com determinada inclinação, e estas são induzidas à queima através de um painel que irradia calor (temperatura de trabalho do painel: 815 °C). Dois fatores são importantes no teste: a taxa de propagação da chama, e a taxa de calor liberado pelo material. A maior velocidade de propagação de chama pode ser relacionada à fragilidade do material, quanto às características de inflamabilidade.

2.15.4) Fumaça

A emissão de uma maior ou menor quantidade de fumaça está relacionada com os compostos gerados e liberados pela decomposição térmica do material, podendo ser estes compostos combustíveis ou não.

A densidade óptica da fumaça gerada por materiais sólidos pode ser avaliada conforme o procedimento da norma ASTM E 662. Faz-se a medida da atenuação da luminosidade provocada pela fumaça acumulada em uma câmara fechada. A fumaça é resultante da decomposição da amostra pelo processo de pirólise e/ou combustão. No entanto, esta norma possui diversas limitações devido à necessidade de repetição dos testes diante da ocorrência de comportamentos fora do padrão esperado. Além disso, a construção do equipamento envolve maior complexidade, quando comparada com a construção de equipamentos referentes a outras normas para ensaios similares.

A norma ASTM D 2843 traz um modelo de equipamento para a medição de densidade de fumaça proveniente da queima ou decomposição de plásticos, e o procedimento do experimento. Assim como na norma ASTM E 662, as medidas são feitas em função da perda de transmissão de luz, em uma câmara fechada com volume de fumaça gerado sob condições controladas de decomposição e combustão de material polimérico. Materiais com altas taxas de densidade de fumaça são considerados de risco em condições de incêndio, devido à emissão de gases tóxicos e também à dificuldade de evacuação de pessoas em função do obscurecimento do local. Um maior detalhamento do equipamento e também do procedimento será descrito a seguir, na metodologia deste mesmo trabalho.

As taxas de liberação de calor e de fumaça visível para materiais e produtos podem ser avaliadas segundo a norma ASTM E 906 – 99. As amostras são colocadas em uma câmara e expostas a um fluxo constante de ar. Pode-se variar a orientação da amostra, a presença ou não de uma fonte de ignição e também o gás utilizado (combustível). Os resultados trazem informações como capacidade de aquecimento do material e densidade de fumaça gerada. A avaliação destes aspectos em relação às características de inflamabilidade dos materiais foi anteriormente discutida.

2.15.5) Nova técnica

Zhang (2002) estudou um tipo de poliéster aromático, representante importante da família dos termoplásticos de engenharia. No trabalho, foi utilizada a técnica PCFC (*pyrolysis-combustion flow calorimeter* – calorímetro combustão-pirólise), considerada pelos autores como uma técnica nova, rápida e quantitativa. Usando amostras em miligramas, o PCFC é um ótimo método para caracterizar materiais disponíveis em pequenas quantidades. As amostras sofrem pirólise sob o fluxo de um gás inerte, e em seguida, os voláteis sofrem combustão em altas temperaturas e com excesso de oxigênio. A taxa de liberação de calor e o calor total da combustão dos voláteis podem ser diretamente obtidos do PCFC. A massa das amostras utilizadas no experimento foi de $1,0 \pm 0,1$ mg. A taxa de liberação de calor é calculada a partir do oxigênio consumido. A capacidade de aquecimento, que depende somente da composição química do sólido também pode ser obtida e é uma medida confiável do risco de incêndio do material. A integração direta da taxa de liberação de calor x tempo forneceu o calor total de combustão dos gases combustíveis por unidade de massa. Como resultado dos experimentos os autores concluíram que com o acréscimo de retardante de chama, a taxa de liberação de calor e o calor total foram reduzidos.

2.15.6) TGA

A análise termogravimétrica, ou termogravimetria, TGA, é usada para determinar variações de massa de uma amostra como resultado de transformação física ou química, em função da temperatura ou do tempo. A partir desta técnica são obtidas informações sobre estabilidade térmica, composição e decomposição de uma amostra, pureza, eficiência de catalisadores, inflamabilidade, cinética de reações, etc. (SIBILA, 1988).

2. 16 - Resultados obtidos na literatura

2.16.1) Norma UL 94

Canaud *et al.* (2001) estudaram composições de EPDM (terpolímero de etileno-propileno-monômero diênico) contendo misturas de negro de fumo e hidróxido de alumínio, com o objetivo de avaliar o potencial de utilização destes materiais em aplicações elétricas. O teste utilizado para a caracterização quanto à inflamabilidade foi desenvolvido pelo Underwriters Laboratories (UL 94). Segundo esta norma, os materiais são classificados em V0, V1 e V2; considerando para isto os parâmetros t_1 (tempo de duração de chama no corpo de prova após a primeira aplicação, em minutos), t_2 (tempo de duração de chama no corpo de prova após a segunda aplicação, em minutos), t_3 (tempo de duração de chama e incandescência após a segunda aplicação, em minutos). Considerando a definição da unidade phr como partes por cem partes de resina, os autores obtiveram composições 160 phr de hidróxido de alumínio/15 phr de negro de fumo e 170 phr de hidróxido de alumínio/7,5 phr de negro de fumo que atingiram as exigências da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) para propriedades mecânicas (resistência à tração mínima de 10 MPa e alongamento de pelo menos 300 %) e características de inflamabilidade (classificação V-0 de acordo com a norma UL 94) para aplicações em fios e cabos elétricos em voltagens de até 15 kV.

Zammarano *et al.* (2005) estudaram as propriedades de nanocompósitos de resina epóxi e hidróxidos de dupla camada (utilizados como uma alternativa às argilas catiônicas). A avaliação da inflamabilidade foi feita com um calorímetro de cone sob a norma UL 94. Foi utilizada a taxa de calor de 35 kW/m². As amostras tinham as seguintes dimensões padrões: 125 mm de comprimento, 13 mm de largura e 3,2 mm de espessura. Estas foram testadas nas posições horizontais e verticais. Os experimentos mostraram que os nanocompósitos com hidróxido têm redução de aproximadamente 45 % no pico da taxa de liberação de calor, quando comparados à resina epóxi. Para os nanocompósitos com montmorilonita, esta redução é de apenas 27 %. O melhor desempenho dos nanocompósitos com hidróxido é justificado pelos autores pela formação de um resíduo compacto com comportamento intumescente, enquanto que para os nanocompósitos de montmorilonita, observaram um resíduo completamente fragmentado. No

ensaio de queima horizontal (norma UL 94) verificaram que apenas os nanocompósitos confeccionados com hidróxido mostraram-se auto-extinguíveis.

Siqueira *et al.* (2001) avaliaram as propriedades mecânicas e resistência à chama de composições de SBR (copolímero de butadieno-estireno) com negro de fumo e hidróxido de alumínio. A inflamabilidade das diferentes formulações foi estudada a partir de ensaios de queima vertical UL 94. Os compósitos finais contendo negro de fumo na faixa de 25 a 50 phr (partes por cem de borracha), e o hidróxido de alumínio acima de 125 phr, caracterizaram-se como de alto desempenho mecânico, com resistência à chama (classificação V0, a mais rigorosa e que indica a extinção da chama em tempo igual ou inferior a 50 segundos) e, como consequência da grande quantidade de carga incorporada, de baixo custo.

2.16.2) Índice de oxigênio (OI)

Além dos ensaios de queima vertical (UL 94), Siqueira *et al.* (2001) estudaram a inflamabilidade de formulações SBR com negro de fumo e hidróxido de alumínio através de testes de índice de oxigênio. O melhor desempenho foi obtido para as formulações contendo 150 phr de hidróxido de alumínio e 25 phr de negro de fumo, com OI de 30,2 %. As formulações de SBR sem adição de carga apresentaram OI de 18,3 %.

2.16.3) Técnica utilizando calorímetro (materiais plásticos)

Sumner *et al.* (2002) avaliaram as propriedades térmicas e de chama de uma resina termofixa fenólica. Para a caracterização, foram utilizadas as técnicas de TGA (análise termogravimétrica) e calorimetria de cone. O calorímetro é um instrumento que aplica um dado fluxo de calor na superfície de uma amostra, esta superfície fica continuamente sob à ação de faísca até que entre em ignição, e por fim, sofra queima. Nestes estudos, as amostras para a calorimetria tinham as seguintes dimensões: 101,6 mm de comprimento x 101,6 mm de largura x 6,35 mm. Estas foram aquecidas em orientação horizontal em um calorímetro, sob o fluxo de calor de 50 kW/m². Entre outras medidas, foram observados os valores pico da taxa de liberação de calor (este representa a taxa máxima de queima durante o experimento) e tempo de ignição. Os autores obtiveram, para formulações de resina fenólica curada com BPh (*bisphthalonitrile*), um pico de 150 kW/m² para taxa de liberação de calor; resultado excelente se comparado à resina

fenólica, que possui boas propriedades de resistência à chama e apresenta pico de 116 kW/m². Estes valores podem ser ainda comparados com o pico da taxa de liberação de calor típico das resinas epóxi, que é de 1250 kW/m². O aumento da concentração de BPh proporcionou maiores tempos de ignição, o que comprova a melhora da resistência termo-oxidativa do material. A análise termogravimétrica indicou a lenta degradação do material em ar, iniciando em 500 °C e estendendo-se até 750-800 °C.

Weyers *et al.* (2004) sintetizaram e caracterizaram vinil éster (poliéster insaturado). As amostras utilizadas na calorimetria possuíam as seguintes dimensões: 101,6 mm de comprimento x 101,6 mm de largura x 6,35 mm de espessura. O material foi aquecido em posição horizontal em um calorímetro de cone, sob o fluxo de 50 kW/m². De acordo com os autores, os resultados mostraram efetiva funcionalidade do retardante de chama empregado.

2.16.4) Técnica utilizando calorímetro (materiais nanocompósitos)

Segundo Kashiwaghi *et al.* (2005), um dos pontos fracos dos polímeros é que estes materiais são combustíveis sob determinadas condições. Neste estudo, foi avaliada a inflamabilidade de materiais compósitos de PMMA (polimetacrilato de metila) e nanotubos de carbono. Para mensurar as características de ignição, taxa de liberação de calor e taxa de perda de massa foi utilizado um calorímetro de cone. O fluxo de calor externo empregado foi de 50 kW/m². Todas as amostras foram avaliadas em posição horizontal. Os resultados experimentais mostraram que todos os nanocompósitos entraram em ignição em um tempo inferior, se comparados com a matriz de PMMA, e esta tendência pôde ser explicada pelo aumento da superfície de absorvidade dos nanocompósitos, comparados com a pequena superfície de absorvidade do PMMA. Os autores concluíram também que, durante o processo de queima, a formação de uma camada protetora (e sem falhas) sobre toda a superfície do material é crítica na redução dos picos das taxas de liberação de calor e perda de massa.

Bourbigot *et al.* (2004) estudaram a matriz polimérica SAN (copolímero de acrilonitrila e estireno) com argila (montmorilonita). O procedimento envolveu a exposição das amostras de medida 100 x 100 x 3 mm³ em orientação horizontal. O fluxo externo utilizado foi de 35 kW/m². Um calorímetro de cone foi usado para medir a taxa de aquecimento. Os resultados mostraram

redução significativa no pico da taxa de liberação de calor em função da quantidade de argila. Segundo os autores, tal fato pode ser explicado pela formação de uma barreira nos nanocompósitos de argila. Esta barreira impede, de certa forma, o transporte de massa e energia e resulta na melhora das propriedades de inflamabilidade do material.

Jang & Wilkie (2005) estudaram o comportamento de nanocompósitos de poliamida 6 e argila. Os autores obtiveram resultados que mostram uma redução de 60 % no pico da taxa de liberação de calor do nanocompósito, quando comparado à poliamida 6 pura. O tempo para ignição do material aumentou, mas o valor total de calor liberado não sofreu modificações significativas, o que demonstra que todo o polímero do nanocompósito foi eventualmente queimado. O equipamento utilizado foi um calorímetro de cone, sendo seguida a norma ASTM E 1354, com um fluxo de 35 kW/m². As amostras para a calorimetria foram preparadas por compressão, em um molde de 3 x 100 x 100 mm³. Segundo os autores, a medida do pico da taxa de liberação de calor é importante em estudos de inflamabilidade, porque traz uma correlação do “tamanho” (severidade) da chama. Ainda, sugerem que a formação de uma barreira, durante a queima, deve atrasar a transferência de massa do polímero degradado para a fase vapor, além de proteger o material polimérico da radiação térmica externa, fatores que atuam na redução do pico da taxa de liberação de calor.

Segundo Qin *et al.* (2003), a calorimetria de cone é um dos métodos mais efetivos no estudo das propriedades de inflamabilidade dos materiais. Neste trabalho foram caracterizados nanocompósitos de poliamida 66 (PA 66) e montmorilonita (MMT). Os experimentos de calorimetria foram conduzidos sob o fluxo de 35 kW/m². O pico da taxa de liberação de calor dos compósitos obtidos é 59 % inferior que a PA 66 pura. Porém, os estudos também mostram que a adição de MMT pode acelerar a ignição da matriz de PA 66, o que pode ser explicado pelo efeito catalítico da montmorilonita, na decomposição da matriz polimérica. Os estudos ainda utilizaram outras técnicas para o estudo das características térmicas dos nanocompósitos de polipropileno e argila. A estabilidade térmica foi avaliada a partir da técnica de TGA, e mostrou que a temperatura de decomposição do nanocompósito, em atmosfera de ar, é 7 °C mais elevada do que a temperatura de decomposição da poliamida 66. A fim de caracterizar a estrutura e composição da camada carbonizada formada durante a combustão, a superfície carbonizada

(anteriormente à ignição) da amostra e o resíduo carbonizado foram caracterizados por SEM (microscopia eletrônica de varredura) e FR-IR (espectroscopia na região do infravermelho).

Segundo Qin *et al.* (2005), o comportamento de materiais combustíveis, quanto à sua combustibilidade é estudado em termos da habilidade de gerar produtos voláteis inflamáveis sob a ação de calor e sua subsequente ignição. A combustão de polímeros orgânicos é um processo complicado que se divide em dois estágios: degradação termo-oxidativa e queima. O processo de queima envolve uma série de passos, como transferência de calor, decomposição termo-oxidativa gerando compostos voláteis inflamáveis, difusão dos produtos gasosos em estado sólido e gasoso, combustão da mistura envolvendo voláteis e oxigênio. Os autores estudaram materiais nanocompósitos de polipropileno e argila. Os experimentos de combustão foram realizados em um calorímetro de cone, sob um fluxo incidente de calor de 35 kW/m². A taxa de liberação de calor, o calor efetivo de combustão, o calor total envolvido, CO e CO₂ foram medidos sob o fluxo de 35 kW/m². Os resultados obtidos demonstram redução da taxa de liberação de calor, resultado do maior tempo de decomposição termo-oxidativa (devido à presença da argila). As composições apresentaram picos de taxa de liberação de calor 33 % e 44 % mais baixos que a matriz pura.

Pelos artigos citados, nota-se que muitos autores utilizam dois ou mais métodos de avaliação de inflamabilidade, como as normas recomendam. Por exemplo, segundo a ASTM D 1929 e também D 2843, estas devem ser usadas para medir e descrever a resposta dos materiais, produtos, ou conjuntos ao aquecerem-se e inflamarem-se sob circunstâncias controladas, mas não contemplam todos os fatores existentes em condições reais de incêndio.

Capítulo 3

Objetivo

Comparar métodos de avaliação de inflamabilidade de polímeros. Estudar as características de inflamabilidade dos materiais escolhidos através dos ensaios de queima vertical, queima horizontal, ponto de fulgor, ponto de auto-ignição, índice de oxigênio. Estudar as taxas de emissão de fumaça destes polímeros através do ensaio de densidade de fumaça. Avaliar a estabilidade térmica dos polímeros através de análises termogravimétricas.

A definição dos materiais avaliados baseou-se na grande importância do uso de estruturas de PVC para construção civil e arquitetura, a busca de materiais poliméricos resistentes à chama (nanocompósitos de resina de poliéster insaturado com argila), e polímeros empregados como matéria-prima na indústria de transportes: o ABS e a blenda polimérica de PC/PBT.

São, portanto, alvos deste estudo, termoplásticos convencionais (PVC), termoplásticos de engenharia (ABS e PC/PBT) e polímeros termofixos (resina de poliéster insaturado do tipo ortoftálica).

A escolha de diversos métodos de avaliação deve-se ao fato de que os estudos revisados, além das normas de inflamabilidade, deixam clara a necessidade de realização de vários ensaios a fim de melhor determinar as características de resistência à chama dos materiais poliméricos.

Capítulo 4

Materiais e métodos

4.1 – Materiais

Polímeros comerciais: quatro formulações de poli(cloreto de vinila) – PVC, fornecidas pela Braskem; terpolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno – ABS (Cycolac® GMP 5600 não pigmentado e moldado por injeção - GE Plastics South America Ltda.); blenda polimérica de poli(carbonato) e poli(tereftalato de butileno) – PC/PBT (resina XENOY® preparada somente com estabilizadores de processo, moldada por injeção - GE Plastics South America).

A tabela 1 mostra as diferentes formulações de PVC utilizadas no presente estudo:

Tabela 1: Formulações de PVC. As quantidades encontram-se em pcr (partes por cem partes de resina de PVC).

	PVC - referência	PVC – retardante de chama	PVC – supressor de fumaça	PVC – retardante e supressor	Observações
Resina de PVC	100	100	100	100	
Estabilizante térmico à base de chumbo	3	3	3	3	
CaCO ₃ (carbonato de cálcio)	15	15	15	15	Carga mineral
TiO ₂ (dióxido de titânio)	2,5	2,5	2,5	2,5	Pigmento branco
SbO ₃ (trióxido de antimônio)	0	5	0	2,5	Retardante de chama
Charmax LS100	0	0	5	2,5	Supressor de fumaça à base de molibdênio.

Materiais para fabricação do nanocompósito: resina de poliéster insaturado ortoftálica Arazyn 4.1 pré-acelerada com octato de cobalto, iniciador de cura peróxido metil-etil-cetona (MEKP), estireno, argila montmorilonita (k-10), brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr).

4.2 – Métodos

4.2.1) Preparação dos corpos de prova de resina de poliéster insaturado.

Foi utilizada a resina de poliéster insaturado comercial, ortoftálica, contendo aproximadamente 38 % em massa de estireno, pré-acelerada. A mistura da resina líquida com 2 % (em massa) de MEKP foi feita manualmente (utilizando um recipiente de alumínio e uma espátula) e curada em molde de teflon (macho e fêmea) formando placas de 130 mm x 130 mm x

3 mm e colocada em uma prensa sob a carga de 0,1 ton. Posteriormente, foi feita a pós cura à 60 °C por 48 h. Foram cortados corpos-de-prova para ensaios de índice de oxigênio, queima vertical, queima horizontal, ponto de fulgor, ponto de auto-ignição e determinação de formação de fumaça.

4.2.2) Preparação dos corpos-de-prova de nanocompósito de resina de poliéster insaturado e argila.

Procedimento de modificação (para agentes surfactantes iônicos)

O procedimento foi realizado por Aoyagi & Sanchez (2004). A argila Montmorilonita (k-10) passou primeiramente por tratamento térmico visando eliminar água. O material foi colocado em estufa à 100 °C durante 30 minutos. Nesta etapa, observou-se ligeira mudança de coloração para acinzentado.

Após esta etapa, a argila passou pelo tratamento com surfactante, para que ocorresse a intercalação do polímero com a k-10 através do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr). A solução foi preparada com 20 gramas de argila Montmorilonita (k-10) para 2500 mL de água deionizada e 12,4 gramas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr). Depois disso foi agitada por 24 h e posteriormente centrifugada. A seguir secou-se a argila em estufa à 60 °C durante 24 h. Finalizando, peneirou-se o material em peneira 200 mesh.

Preparação dos corpos-de-prova

Semelhante aos corpos-de-prova de resina pura, foi utilizada a resina de poliéster insaturado comercial, ortoftálica, contendo aproximadamente 38 % em massa de estireno, pré acelerada. A mistura da resina líquida com 2 % (em massa) de MEKP foi feita manualmente, utilizando para isto um recipiente de alumínio e uma espátula. Em seguida, adicionou-se a argila e homogeneizou-se a mistura com o auxílio da espátula. O nanocompósito foi feito em uma proporção de 95 % resina e 5 % de argila, em massa. A mistura foi curada em molde de teflon (macho e fêmea) formando placas de 130 mm x 130 mm x 3 mm e colocadas em uma prensa sob a carga de 0,1 ton. Posteriormente, foi feita a pós cura à 60 °C por 48 h. Foram cortados corpos-de-prova para ensaios de índice de oxigênio, queima vertical, queima horizontal, ponto de fulgor, ponto de auto-ignição e determinação de formação de fumaça.

4.2.3) Técnicas utilizadas para avaliação.

Análise termogravimétrica (TGA): Foram analisadas amostras de alguns corpos-de-prova (material picado). As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e atmosfera oxidante (ar). Um forno de TGA da NETZSCH – STA 409 foi utilizado para a análise das amostras de ABS, PC/PBT; e um forno de TGA da BP Engenharia foi utilizado para a realização dos ensaios de resina ortoftálica, nanocompósito de resina ortoftálica e argila, e materiais PVC.

Ponto de fulgor: As amostras tiveram o ponto de fulgor avaliados em um forno de ignição a ar quente, segundo a norma ASTM D 1929.

Ponto de auto-ignição: As amostras tiveram o ponto de auto-ignição avaliados em um forno de ignição a ar quente, segundo a norma ASTM D 1929.

Índice de oxigênio (OI): A avaliação do índice de oxigênio dos materiais poliméricos foi feita segundo a norma ASTM D 2863.

Formação de fumaça: O ensaio de medida de formação de fumaça a partir da decomposição de materiais poliméricos foi realizado com base no procedimento descrito pela norma ASTM D 2843.

Ensaio de queima vertical: A análise foi feita de acordo com a norma ASTM D 3801. Foram medidos os tempos em que as amostras mantêm a chama e incandescência, após a retirada da fonte de ignição.

Ensaio de queima horizontal: A avaliação foi feita seguindo a norma ASTM D 635.

A tabela 2 mostra as dimensões e/ou massas dos corpos-de-prova (cp) empregados nos ensaios.

Tabela 2: Dimensão de corpos-de-prova utilizados.

Ensaio	Dimensões (mm)	Massa
Queima Vertical	125 x 13 x 3	-
Queima Horizontal	125 x 13 x 3	-
OI	125 x 13 x 3	-
Ponto de fulgor	20 x 20 x 3	Faixa: 2,85 – 7,20 g
Ponto de auto-ignição	20 x 20 x 3	Faixa: 3,20 – 11,00 g
Densidade de fumaça	25 x 25 x 3	3 à 4 gramas
TGA	Amostra picada	Forno Netzsch – 5 mg
		Forno BP Engenharia – 3 g

4.2.4) Procedimentos e descrição de equipamentos

Equipamento para determinação dos pontos de fulgor e de auto-ignição:

O equipamento utilizado para medir os pontos de fulgor e auto-ignição foi confeccionado segundo a norma ASTM D 1929. A construção do equipamento foi conduzida por Lopes (1999) e consiste em um forno de ignição a ar quente, composto pelos seguintes componentes:

- Tubo intermediário: cilindro vertical de amianto com diâmetro interno de 100 mm e comprimento de 253 mm, formando o corpo do forno.

- Tubo interno: tubo de cerâmica, com diâmetro interno de 69 mm, comprimento de 247 mm e espessura da parede de 10 mm. Este compõe a câmara do forno.

- Tubo externo para revestimento: tubo de aço, utilizado como “carcaça” do forno.

O cilindro de cerâmica tem um resistor elétrico enrolado ao longo de seu comprimento externo, que tem por objetivo fornecer calor, através de uma corrente elétrica, para a câmara interna do forno. Esta corrente deve ser calculada e controlada para que a temperatura interna do forno seja mantida segundo a norma.

Este cilindro fica concentricamente ajustado no interior do cilindro de amianto, e a uma altura de aproximadamente 20 mm acima da base do forno.

A extremidade superior do forno é fechada por um disco de aço, que possui um orifício central de 25,4 mm de diâmetro, cuja função é a passagem de gases e fumaça provenientes da pirólise e da combustão do material polimérico. Este disco possui também outros dois orifícios, onde ficam inseridos termopares responsáveis pelas leituras de temperatura do corpo-de-prova e do ar que entra na câmara do forno. Há também uma haste de sustentação para o cadinho, que suporta o material polimérico.

O espaço anular entre o cilindro de amianto e o cilindro de aço é preenchido por um isolamento térmico composto por uma manta de lã refratária.

- Fonte de ar: foi usada uma fonte de ar atmosférico comprimido. A injeção ocorreu através de três tubos capilares de cobre, pela parte superior do tubo. Após a injeção, o ar era obrigado a fluir pela periferia do cilindro de cerâmica por onde era aquecido, entrando na câmara interna do forno pela parte inferior.

O polímero testado foi colocado na câmara interior dentro de um cadinho de aço, cujas dimensões são, segundo a norma, 38 mm de diâmetro e 13 mm de profundidade. Na abertura superior do forno foi posicionada uma chama-piloto, suprida por GLP. Essa chama foi necessária somente para o ensaio de ponto de fulgor.

A figura 6 mostra o forno utilizado para os ensaios de ponto de fulgor e auto-ignição.



Figura 6: Forno para ensaio de ponto de fulgor e auto-ignição.

Equipamento para determinação de índice de oxigênio:

A construção foi conduzida por Lopes (1999). O equipamento utilizado para medir o índice de oxigênio foi confeccionado segundo a norma ASTM D 2863 e é formado pelos seguintes componentes:

- Coluna de vidro: Formadora do corpo do forno, esta coluna foi feita de um vidro resistente ao calor, tendo o formato de um tubo circular com dimensões de 67,5 mm de diâmetro interno e 450 mm de altura. A base da coluna, onde foi acoplada, é de nylon.

- Fornecimento de gases: somente nitrogênio e oxigênio comerciais, condicionados, cada qual em um cilindro de aço sob alta pressão, com capacidade de 9 L de gás. O transporte de cada linha de gás até o forno foi realizado por mangueiras resistentes à alta pressão.

O fluxo volumétrico de cada linha de gás foi medido por rotâmetros, um com escala de 0,4 – 5 e precisão de 0,1, e outro com escala de 0 – 120 e precisão de 1,0. Após a medição de vazão de cada linha, estas foram unidas em uma linha, através de um misturador de cobre, em formato de “Y”. Após a junção de ambas as linhas, esta segue ao forno.

- Fonte de ignição: a ignição do corpo-de-prova foi feita por uma chama-piloto, suprida por GLP.

A figura 7 mostra o equipamento utilizado para o ensaio de índice de oxigênio.



Figura 7: Equipamento de índice de oxigênio.

Equipamento para determinação de densidade de fumaça durante a queima e decomposição de plásticos:

A construção foi conduzida pelos autores deste trabalho (CAVANI & SANCHEZ). O equipamento foi construído segundo a norma ASTM D 2843 e é constituído pelos seguintes componentes:

- Câmara: Confeccionada de aço, com dimensões de 250 x 600 x 500 mm, articulada com uma porta resistente ao calor. Foi acoplado também um ventilador na parte superior da câmara.

- Suporte para amostra: a amostra foi suportada por uma placa de 60 x 60 mm, fixada por um fio de aço. O suporte fica a uma altura de 160 mm da base e eqüidistante em relação aos dois lados da câmara.

- Sistema de ignição: os corpos-de-prova foram queimados por uma chama de GLP, proveniente de um bico de Bunsen. O queimador foi posicionado logo abaixo do corpo-de-prova.

- Sistema fotométrico: A fonte de luz foi montada em um compartimento localizado do lado direito da câmara e a uma altura de 360 mm da base do equipamento. Centralizado e a uma altura de 100 mm da base, foi localizado na lateral adjacente esquerda da câmara, o equipamento óptico.

- Dispositivo de tempo: foi usado um cronômetro com escala de até centésimos de segundo, e, portanto, incerteza da ordem de 0,01s.

As figuras 8 e 9 mostram a câmara de fumaça utilizada para o ensaio.

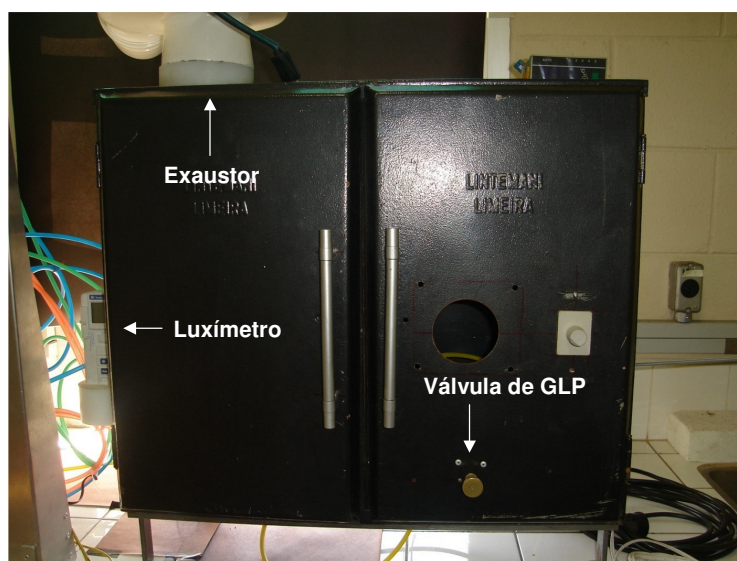


Figura 8: Câmara de fumaça.

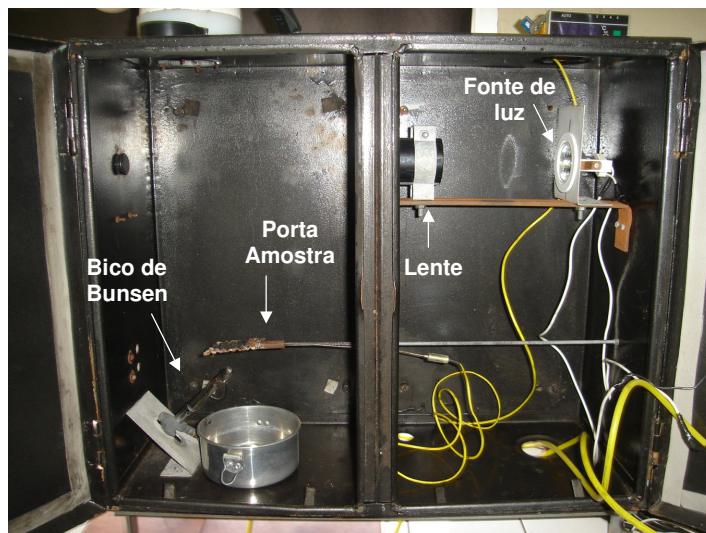


Figura 9: Câmara de fumaça.

Equipamento de TGA (análise termogravimétrica).

As análises termogravimétricas foram realizadas em dois equipamentos comerciais: Modelo RB-3000-20 da BP engenharia e NETZSCH – STA 409.

De maneira geral, o equipamento para realizar análises termogravimétricas é basicamente constituído por um forno (célula de medida) onde a amostra é aquecida a uma taxa controlada, sob atmosfera previamente estabelecida, transdutores (termopares, balança e detectores de gás). O transdutor gera um sinal elétrico que é amplificado e transferido para unidade controladora, mantendo a comunicação permanente com a célula de medida. A unidade controladora, além de receber os dados da balança, transfere as informações necessárias para colocar o equipamento em operação de acordo com os parâmetros, temperaturas de operação e taxa de aquecimento estabelecidos. A unidade controladora faz interface com um microcomputador que controla a operação, aquisição e o registro dos dados (SILVA, 2006).

As figuras 10 e 11 ilustram os equipamentos utilizados para este trabalho.



Figura 10: TGA RB Engenharia.



Figura 11: TGA Netzsch.

Descrição do procedimento dos testes de determinação de ponto de fulgor:

Primeiramente, antes de os corpos-de-prova serem colocados no cadinho, e posteriormente, introduzidos na câmara do forno para a realização dos ensaios, foi feito um pequeno orifício em suas superfícies, para que fosse possível a inserção da extremidade do termopar responsável pela leitura da temperatura T_{CP} (corpo-de-prova). Após este procedimento, através de uma balança analítica foi obtido o valor das massas, e com uma régua, as dimensões de cada corpo-de-prova. Após este procedimento, o corpo-de-prova foi colocado no cadinho.

O passo seguinte foi inserir ambos os termopares, um no orifício da superfície do corpo-de-prova e outro na câmara do forno. Pronta a montagem do equipamento, foram iniciados os ajustes da vazão de ar e variação da corrente elétrica. A vazão de ar é responsável pelo fornecimento de oxigênio (comburente), enquanto a variação da corrente elétrica propicia o aquecimento do ar. A norma sugere a utilização de uma corrente elétrica que propicie uma taxa de aquecimento de 600 °C/h. Os critérios para ajuste da vazão de ar e da corrente elétrica

seguiram, a princípio, a norma, e os ensaios foram feitos com a exigência de propiciar condições suficientes para que o material polimérico ensaiado atingisse ignição.

Ajuste do fluxo de ar: Inicialmente, os ensaios foram realizados segundo o critério da norma ASTM D 1929, “determinação através de um baixo fluxo de ar”, onde a velocidade do fluxo de ar que passa pelo cadinho deve ser 25,4 mm/s.

A velocidade desse fluxo foi convertida em vazão volumétrica de ar e, através da Lei Geral dos Gases, estabeleceu-se uma relação entre o fluxo de ar aquecido, que passa pelo interior do forno, e o fluxo de ar à temperatura ambiente, que passa pelo rotâmetro. Pela Lei Geral dos Gases temos a equação 1:

$$(p_1 \cdot V_1)/T_1 = (p_2 \cdot V_2)/T_2 \quad (1)$$

Onde as condições ambientes são chamadas de 1 e as condições no interior do forno são chamadas de 2.

Assumindo que as pressões em 1, entrada do forno, e em 2, na câmara do forno, são bem próximas ($p_1 \cong p_2$), e convertendo os volumes em vazões volumétricas, temos:

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad (2)$$

$$T_1/T_2 = (V_1/\Delta t)/(V_2/\Delta t) \quad (3)$$

$$T_1/T_2 = Q_1/Q_2 \quad (4)$$

Onde:

Q_1 = Vazão volumétrica do ar que passa pelo rotâmetro.

Q_2 = Vazão volumétrica de ar que passa pela seção anular entre o forno e o cadinho.

Para o cálculo de Q_2 , foi utilizada a relação $Q_2 = A_2 \cdot v_2$, onde A_2 é a área de seção não restrita do interior do forno (seção anular entre o diâmetro do interior do forno e o diâmetro externo do cadinho). Já o valor de v_2 é dado pela norma, como sendo $v_2 = 25,4$ mm/s.

Como o diâmetro interno do cilindro de cerâmica que compõe a câmara do forno é $D_F = 69$ mm e a dimensão do diâmetro externo do cadinho é $D_C = 38$ mm, então o valor da seção anular (seção não restrita) do interior do forno é calculado da seguinte maneira:

$$A_2 = \pi (D_F^2 - D_C^2)/4 \quad (5)$$

$$\text{Logo } A_2 = 26,05 \text{ cm}^2 \quad (6)$$

Sendo assim, o valor de Q_2 é dado por:

$$Q_2 = A_2 \cdot v_2 = 26,05 \cdot 2,54 \quad (7)$$

$$Q_2 = 66,17 \text{ cm}^3/\text{s} \quad (8)$$

$$Q_2 = 3,97 \text{ L/min} \quad (9)$$

Através da leitura feita em um termômetro localizado no laboratório, obteve-se uma temperatura média ambiente, sendo $T_1 = 27^\circ\text{C} = 300\text{K}$. Adotou-se uma temperatura aproximada (T_2) a qual o polímero queimaria, sendo esta $T_2 = 450^\circ\text{C} = 723\text{K}$.

A partir destes valores, calcula-se a vazão do rotâmetro:

$$Q_1/Q_2 = T_1/T_2 \quad (10)$$

$$Q_1/3,97 = 300/723 \quad (11)$$

$$Q_1 = 1,65 \text{ L/min} \quad (12)$$

Portanto, o valor de Q_1 foi ajustado no rotâmetro durante os primeiros ensaios.

Ajuste da corrente elétrica: O transformador utilizado para controle da corrente elétrica foi ajustado, antes e durante o ensaio, de forma que este propiciasse um aumento da temperatura do ar (T_2), que escoava no interior do forno, segundo recomendação da norma da ASTM. A norma recomenda que a temperatura T_2 aumente a uma taxa de 600 °C/h ($\pm 10\%$).

Feitos esses ajustes, foi acesa a chama-piloto e posicionada sobre o orifício da tampa superior, iniciando-se o ensaio.

As temperaturas lidas foram observadas sob intervalos constantes de tempo, de duração de cinco minutos cada. Portanto, nos ensaios iniciais, o transformador foi regulado para que houvesse uma variação de 50 °C em T_2 . As taxas das temperaturas de T_{CP} e T_2 estão relacionadas nas tabelas que listam os resultados obtidos em “Apêndice I”.

Descrição do procedimento dos testes de determinação de ponto de auto-ignição:

O procedimento experimental realizado para a obtenção dos valores do ponto de auto-ignição foi o mesmo procedimento adotado para se determinar o valor do ponto de fulgor, porém sem a presença da chama-piloto. Da mesma forma do ensaio de ponto de fulgor, no ensaio de ponto de auto-ignição, foram dadas condições suficientes para que o material polimérico ensaiado atingisse a ignição.

Descrição do procedimento do teste de determinação de índice de oxigênio:

O procedimento inicial do teste refere-se à calibração dos rotâmetros medidores de vazão de nitrogênio e oxigênio, a fim de se obter maior precisão nos resultados.

Conforme a norma ASTM D 2863, as vazões de oxigênio e nitrogênio foram calculadas para que se obtivesse uma velocidade de gases de 4 cm/s no interior da coluna de vidro.

Obteve-se para isto a área interna da secção transversal da coluna de vidro (A_{int}), a partir do diâmetro interno da coluna ($D_{int} = 6,75$ cm):

$$A_{\text{int}} = (\pi \cdot D_{\text{int}}^2) / 4 \quad (13)$$

$$A_{\text{int}} = (\pi \cdot 6,75^2) / 4 \quad (14)$$

$$A_{\text{int}} = 35,785 \text{ cm}^2 \quad (15)$$

A vazão de gás ($Q_{\text{gás}}$) que passa pelo interior da coluna pode ser calculada multiplicando-se a velocidade do gás ($V_{\text{gás}}$) pela área interna da seção transversal da coluna de vidro. Portanto:

$$Q_{\text{gás}} = A_{\text{int}} \cdot V_{\text{gás}} \quad (16)$$

$$Q_{\text{gás}} = 35,785 \text{ cm} \cdot 4 \text{ cm/s} \quad (17)$$

$$Q_{\text{gás}} = 143,14 \text{ cm}^3/\text{s} \quad (18)$$

$$Q_{\text{gás}} = 8,59 \text{ L/min} \quad (19)$$

O teste foi iniciado fixando o corpo-de-prova no suporte localizado no centro da coluna de vidro, com a extremidade a 75 mm abaixo da abertura localizada no topo da coluna. Os rotâmetros foram ajustados a fim de se obter as concentrações iniciais de oxigênio e nitrogênio. Os gases foram deixados fluindo por 120 s para purificar o sistema.

A extremidade dos corpos-de-prova foi inicialmente queimada com uma chama-piloto, até que estes entrassem em ignição. Então a chama-piloto foi removida e passou a ser cronometrado o tempo decorrido da queima da área previamente demarcada. Nos casos em que a concentração de oxigênio foi insuficiente, de forma a extinguir a chama ou não provocando a ignição do corpo-de-prova, o procedimento do teste foi repetido adotando um aumento da concentração de oxigênio na mistura, até que se efetuasse a queima completa da região demarcada do corpo-de-prova ou então que fosse ultrapassado o tempo de queima de 180 s, parâmetros pré-estabelecidos pela norma.

Descrição do procedimento do teste de determinação de densidade de fumaça:

Os passos descritos estão de acordo com a norma ASTM D 2843, e foram realizados no teste de cada corpo-de-prova.

A lâmpada e o ventilador para exaustão foram ligados. A válvula de GLP foi aberta e o queimador aceso. Após estes passos, o ventilador foi desligado e a porta da câmara fechada. Foi observada a absorção de luz a cada 15 s por um período de quatro minutos, a fim de calibrar o luxímetro para as leituras com as amostras. Posteriormente a estas leituras iniciais, posicionou-se o corpo-de-prova. Imediatamente iniciou-se a contagem de tempo. Foi observada a absorção de luz a cada 15 s por um período de quatro minutos. Assim que o teste foi encerrado, ligou-se novamente o sistema de exaustão para a ventilação dos produtos de combustão. A porta da câmara foi aberta e os depósitos provenientes da combustão, retidos no sensor do luxímetro e na lente, foram limpos com algodão e álcool isopropílico.

Para cada tipo de material, foram realizados testes em triplicata. E para cada ensaio foi realizada uma nova calibração do luxímetro.

Descrição do procedimento do teste de queima horizontal e vertical:

As figuras 12 e 13 mostram os esquemas de montagem utilizados para a realização dos ensaios de queima vertical e horizontal, respectivamente.

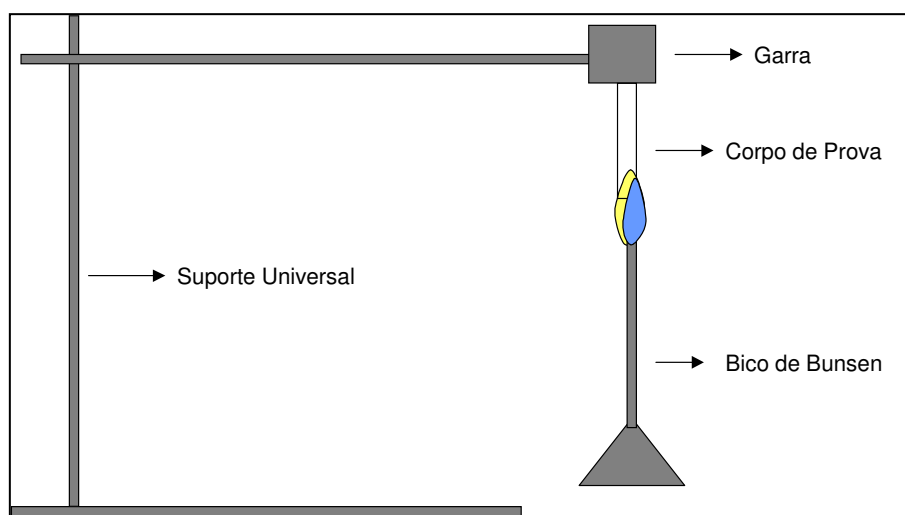


Figura 12: Esquema de montagem para o ensaio de queima vertical.

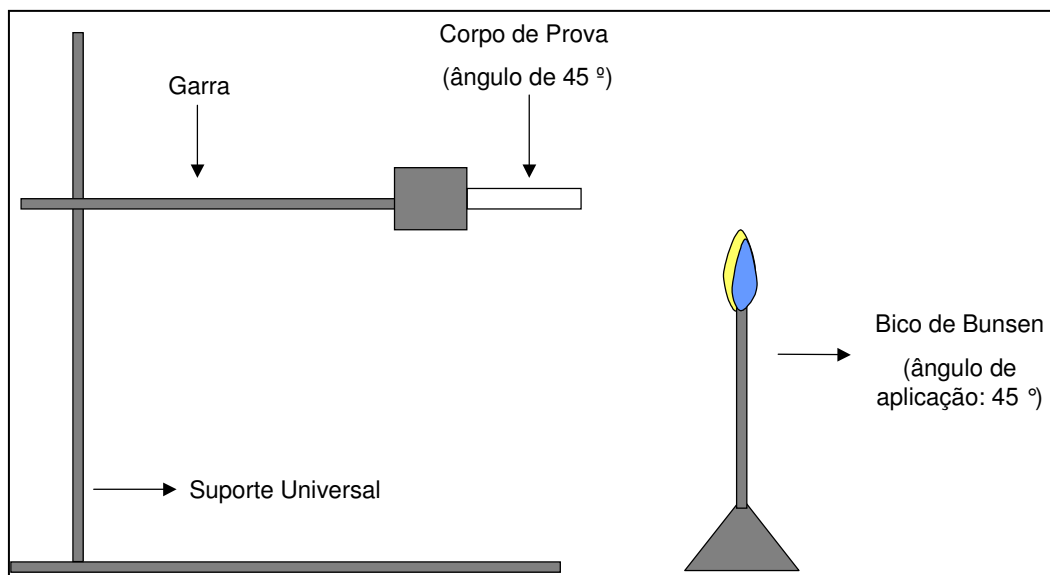


Figura 13: Esquema de montagem para o ensaio de queima horizontal.

Queima vertical: dez amostras foram mantidas em temperatura ambiente e posteriormente ensaiadas. Cinco amostras foram condicionadas por 168 h a uma temperatura de $70 \pm 1^\circ\text{C}$, e posteriormente resfriadas em dessecador por 4 horas, chegando à temperatura ambiente. Após a remoção das amostras do ambiente condicionado, estas foram testadas em 1 hora. Para o ensaio, as amostras foram posicionadas verticalmente em um suporte universal, com o auxílio de uma garra. A aplicação da chama foi feita em duas ou uma etapa de 10 s, de acordo com o comportamento experimental da amostra (ou seja, entrar ou não em ignição). Foram medidos os tempos de permanência de chama.

Queima horizontal: dez amostras foram mantidas em temperatura ambiente. Para o ensaio, as amostras foram posicionadas horizontalmente em um suporte universal, com o auxílio de uma garra. Uma única aplicação da chama foi feita, durante o tempo de 30 s. Para cada corpo-de-prova, foi observado o tempo e a extensão de queima.

Capítulo 5

Resultados

Para o ensaio de queima vertical e horizontal a amostragem foi de 15 e 10 corpos-de-prova, respectivamente. Os ensaios de ponto de fulgor, ponto de auto-ignição e densidade de fumaça foram realizados em triplicata. Para todos estes ensaios, os gráficos representam a média obtida entre a amostragem, e os desvios padrões.

5.1 – Queima vertical e queima horizontal

A figura 14 mostra os resultados obtidos no ensaio de queima vertical. Comparando-se os materiais de resina pura e nanocompósito com argila, nota-se que o material nanocompósito apresentou tempo de queima maior.

Tanto para os corpos-de-prova de ABS, quanto para os de PC/PBT, nota-se um sensível aumento do tempo de queima das amostras condicionadas, em relação às amostras mantidas em temperatura ambiente. Um dos fatores que pode estar envolvido na variação da propriedade é o fato de que as amostras injetadas (ABS e PC/PBT) podem sofrer alívio das tensões interfaciais adquiridos em processos de injeção, ao serem submetidas ao processo de recozimento (tratamento térmico à 70 °C).

Os corpos-de-prova de PVC não têm o resultado mostrado em gráfico. Isto porque, tanto as amostras mantidas em temperatura ambiente quanto as amostras submetidas ao condicionamento não mantiveram a chama após a retirada da fonte de ignição, confirmando o caráter auto-extinguível do material.

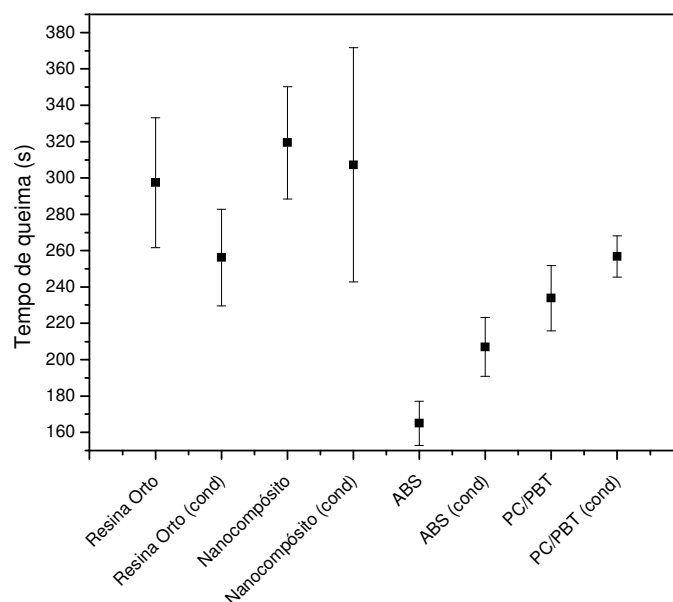


Figura 14: Ensaio de queima vertical.

A figura 15 mostra os resultados obtidos no ensaio de queima horizontal. O material nanocompósito apresentou velocidade de queima superior à resina ortoftálica pura. Segundo Qin *et al.* (2003), a adição de montmorilonita pode alterar as características de inflamabilidade do material, devido ao efeito catalítico da montmorilonita, na decomposição da matriz polimérica. Tal efeito explica o resultado obtido no ensaio de queima vertical, no qual o material nanocompósito manteve a chama por um período maior de tempo, e também, no ensaio de queima horizontal, já que apresentou aceleração do processo de queima.

Dentre os materiais poliméricos ensaiados, o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno mostrou a maior velocidade de queima.

Os corpos-de-prova de PVC não mantiveram a chama após a retirada da fonte de ignição, e por isto o resultado não foi representado graficamente. O comportamento descrito para os materiais PVC, nos ensaios de queima vertical e horizontal, era previamente esperado. Segundo

Weil *et al.* (2006), o PVC rígido (sem plastificantes) é de difícil ignição, e não mantém a chama a partir da remoção da fonte de calor ou ignição.

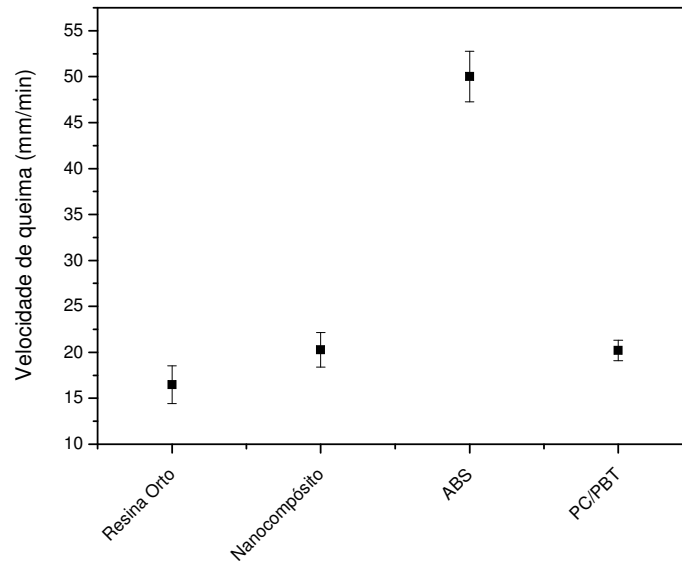


Figura 15: Ensaio de queima horizontal.

5.2 – Calibração dos rotâmetros

Para a realização do ensaio de índice de oxigênio foram calibrados os rotômetros de medição de vazão de oxigênio e nitrogênio. Para os ensaios de ponto de fulgor e auto-ignição foi calibrado o rotômetro de medição de ar comprimido. O equipamento utilizado foi o DryCal DC-Lite, modelo ML, com faixa de uso entre as vazões de 50 mL/min a 5 L/min.

5.2.1 - Ensaio de índice de oxigênio

Foram realizadas três calibrações de rotômetros, cada uma referente aos ensaios com resina e nanocompósito, poli (cloreto de vinila), e ABS e PC/PBT, respectivamente.

As figuras de 16 a 21 mostram as curvas de calibração obtidas.

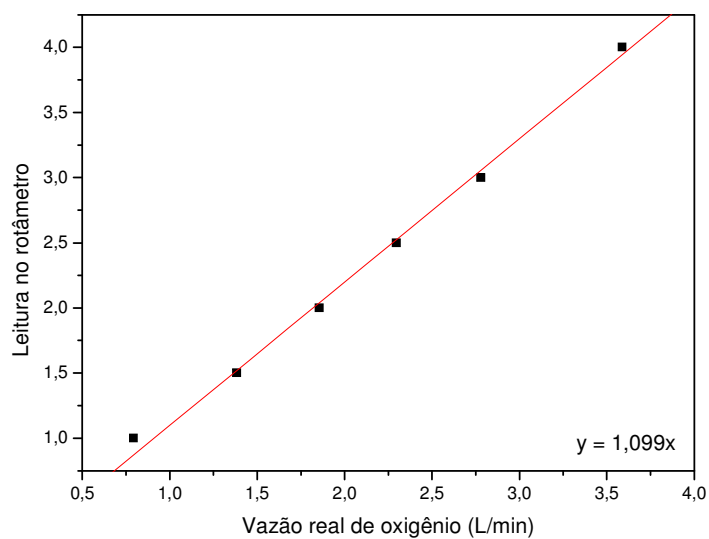


Figura 16: Curva de calibração de oxigênio - ensaios de resina e nanocompósito.

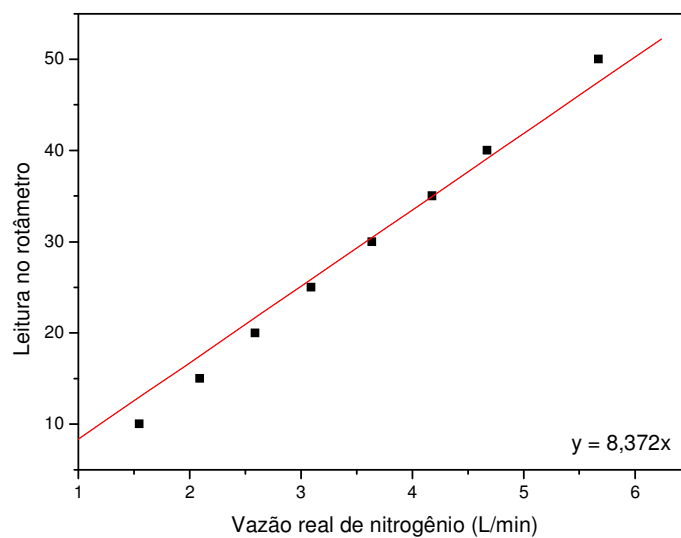


Figura 17: Curva de calibração de nitrogênio - ensaios de resina e nanocompósito.

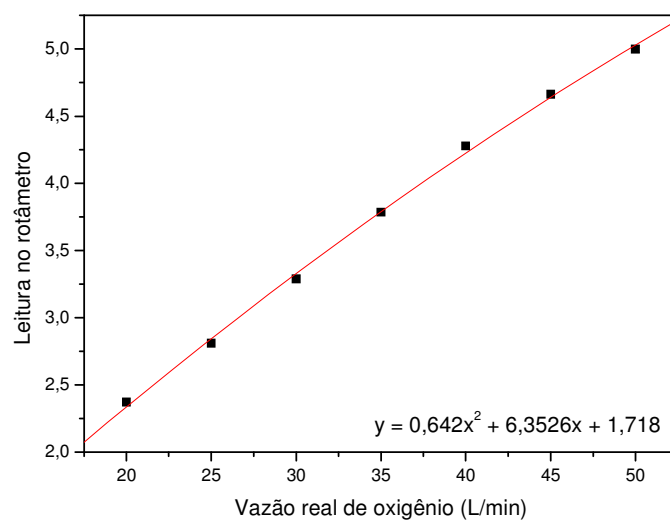


Figura 18: Curva de calibração de oxigênio - ensaios de PVC.

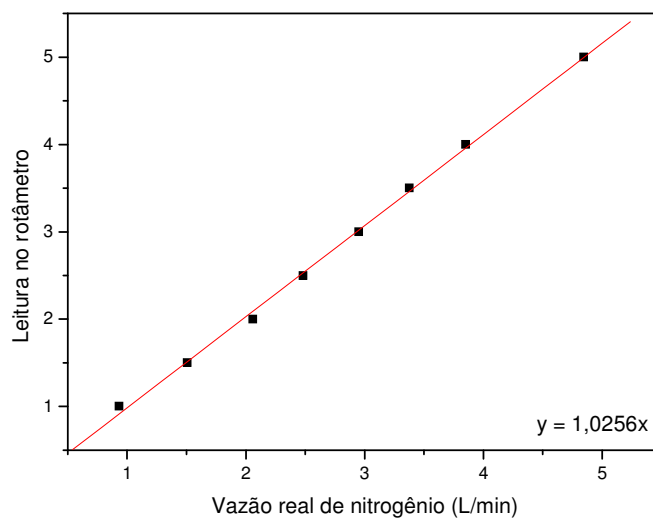


Figura 19: Curva de calibração de nitrogênio - ensaios de PVC.

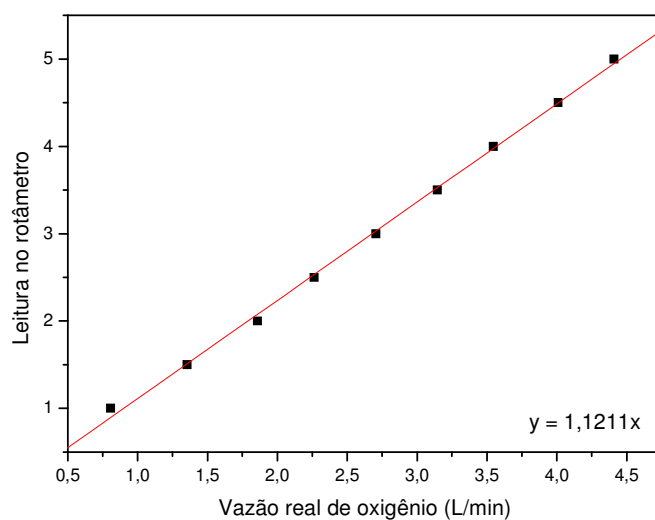


Figura 20: Curva de calibração de oxigênio - ensaios de ABS e PC/PBT.

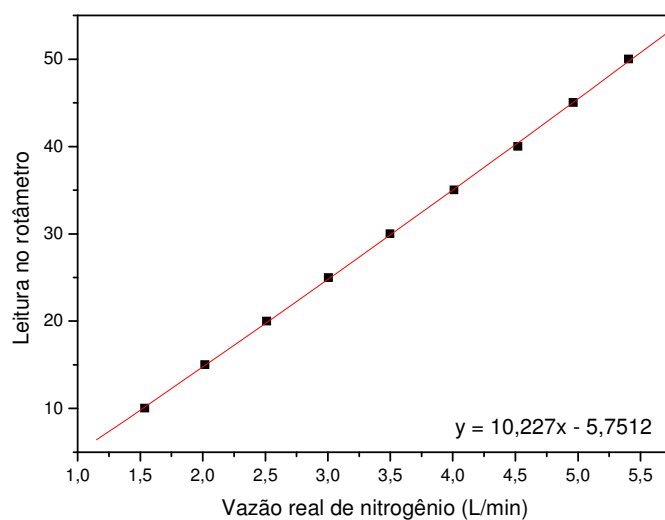


Figura 21: Curva de calibração de nitrogênio - ensaios de ABS e PC/PBT.

5.2.2 - Ensaio de ponto de fulgor e auto-ignição

A figura 22 mostra a curva de calibração obtida para o rotâmetro utilizado na medição da vazão de ar comprimido, para os ensaios de ponto de fulgor e auto-ignição.

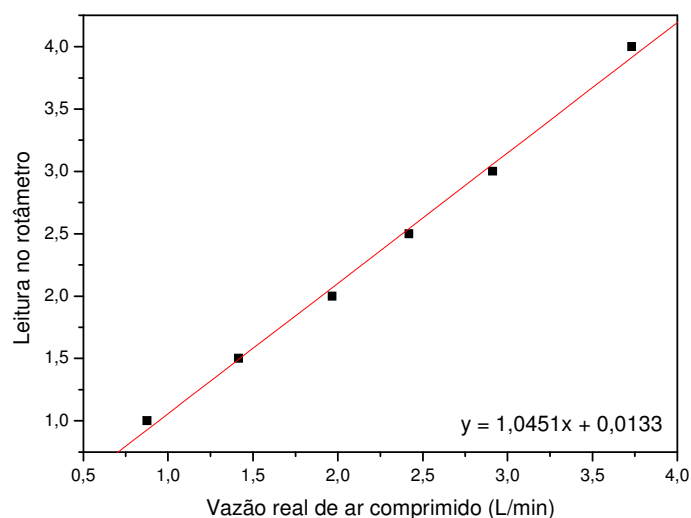


Figura 22: Curva de calibração de ar comprimido.

5.3 – Ensaio de ponto de fulgor e auto-ignição

Os resultados de ponto de fulgor e auto-ignição estão representados nas figuras 23 e 24, respectivamente.

No ensaio de ponto de fulgor, os corpos-de-prova de resina ortoftálica apresentaram ponto de fulgor superior ao material nanocompósito. No entanto, para o ensaio de ponto de auto-ignição os dois materiais não apresentaram diferença de comportamento.

Para o material PVC, no ensaio de ponto de fulgor, os corpos-de-prova com retardante de chama e os com supressor de fumaça apresentaram resultado similar e pouco superior ao PVC referência. O melhor resultado foi obtido com o material contendo retardante de chama e supressor de fumaça.

No ensaio de ponto de auto-ignição, todos os materiais PVC aditivados apresentaram resultado superior ao PVC referência. No entanto, a diferença mostra-se significativa para os corpos-de-prova com retardante de chama ou com supressor de fumaça.

Os aumentos das temperaturas de ponto de fulgor e de auto-ignição dos materiais PVC com aditivos, em relação ao PVC referência, comprovam o efeito positivo da adição de retardante de chama. De acordo com Canaud *et al.* (2001), retardantes de chama tem o propósito de aumentar a resistência destes materiais à ignição e, ao mesmo tempo, reduzir a velocidade de propagação de chama.

Comparando-se os resultados dos ensaios de ponto de fulgor e de auto-ignição, e considerando também o desvio do ensaio, nota-se que apenas o material PVC com retardante e supressor de fumaça não mostrou diferença significativa entre os pontos de fulgor e auto-ignição.

Para os materiais ABS e PC/PBT, os pontos de auto-ignição são significativamente superiores aos pontos de fulgor, mostrando que a liberação de voláteis combustíveis é significativa.

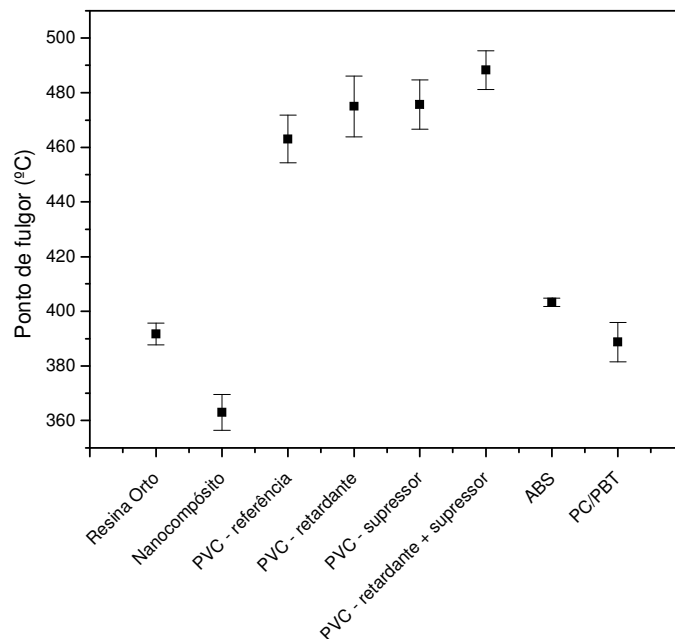


Figura 23: Ponto de fulgor.

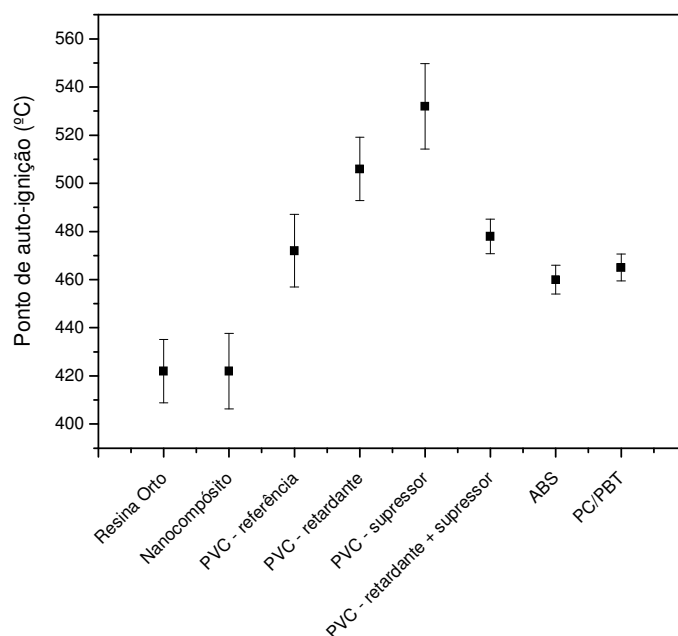


Figura 24: Ponto de auto-ignição.

A tabela 3 traz os valores médios e os desvios padrões utilizados para a construção dos gráficos de ponto de fulgor e de auto-ignição.

Tabela 3: Ensaios de ponto de fulgor e de auto-ignição.

	PONTO DE FULGOR (°C)		PONTO DE AUTO-IGNIÇÃO (°C)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Resina Ortoftálica	391,7	4,0	422,0	13,2
Nanocompósito	363,0	6,6	422,0	15,7
PVC - referência	463,0	8,7	472,0	15,1
PVC – retardante de chama	475,0	11,1	506,0	13,1
PVC – supressor de fumaça	475,7	9,0	532,0	17,7
PVC – retardante + supressor	488,3	7,1	478,0	7,2
ABS	403,3	1,5	460,0	6,0
PC/PBT	388,7	7,2	465,0	5,6

As tabelas de 4 à 51, no anexo I, mostram os ensaios de ponto de fulgor e auto-ignição, com o acompanhamento da corrente, tensão, vazão de ar comprimido e massa de material polimérico utilizados, e taxas de aquecimento observadas. O valor em negrito nas tabelas representa o valor de ponto de fulgor ou de auto-ignição encontrado.

Durante o ensaio, as variáveis foram ajustadas a fim de propiciarem condições suficientes para que o material polimérico ensaiado atingisse ignição. Os ensaios iniciais de cada material foram realizados utilizando baixo fluxo de ar, corrente elétrica necessária para gerar uma taxa de aquecimento de 600 °C/h e massa de material polimérico de aproximadamente 3,0 g. Nos casos em que não houve ignição do material, fez-se novos ensaios, modificando as variáveis na seguinte seqüência: aumento de vazão de ar, aumento da taxa de aquecimento, aumento de material polimérico.

5.4 - Ensaio de índice de oxigênio

A figura 29 mostra o resultado obtido nos ensaios de OI. A resina ortoftálica pura apresentou índice de oxigênio superior ao material nanocompósito.

Como visto anteriormente, Zammarano *et al.* (2005) avaliaram as características de inflamabilidade de nanocompósitos de resina epóxi com hidróxido de dupla camada ou com montmorilonita, utilizando diversas técnicas. Os resultados mostraram que apenas os nanocompósitos com hidróxido apresentam caráter auto-extinguível.

Aoyagi (2004) estudou a modificação química da argila montmorilonita pelo surfactante brometo de cetiltrimetilamônio. As curvas de TGA mostradas na figura 25 revelaram que houve incorporação do CTMABr na argila, originando uma temperatura de perda de massa bem definida, em torno de 231 °C; e sensível alteração na massa residual.

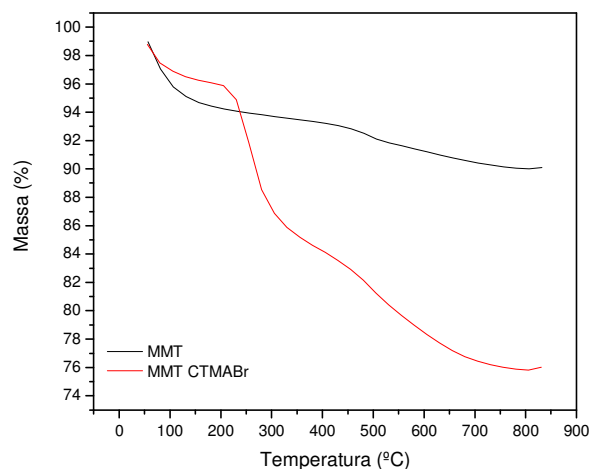


Figura 25: Análise termogravimétrica das argilas (AOYAGI, 2004).

O autor avaliou também os espectros de infravermelho da argila com e sem tratamento (figura 26). Os resultados confirmaram a incorporação do CTMABr. As argilas apresentaram picos característicos de estiramento Si-O na região de 1030 cm^{-1} e de -OH nas regiões de 1600 e 3500 cm^{-1} . A argila modificada apresenta absorções típicas de -CH_2 e -CH_3 na região de 3000 cm^{-1} .

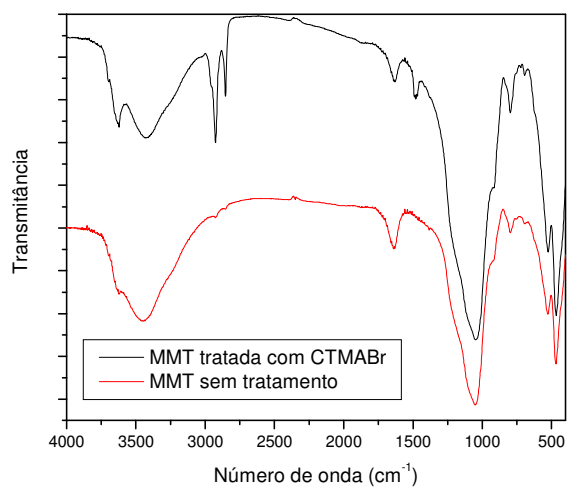


Figura 26: Espectros de FT-IR das argilas (AOYAGI, 2004).

E apesar da incorporação do CTMABr na argila, Aoyagi (2004) revelou, a partir das microscopias eletrônicas de varredura de argilas sem tratamento e de argilas modificadas com o brometo cetiltrimetilamônio, que o tratamento químico utilizado não resultou em diferenças significativas para as partículas, havendo apenas uma tendência das argilas tratadas em formar aglomerados. As micrografias são mostradas pelas figuras 27 e 28.

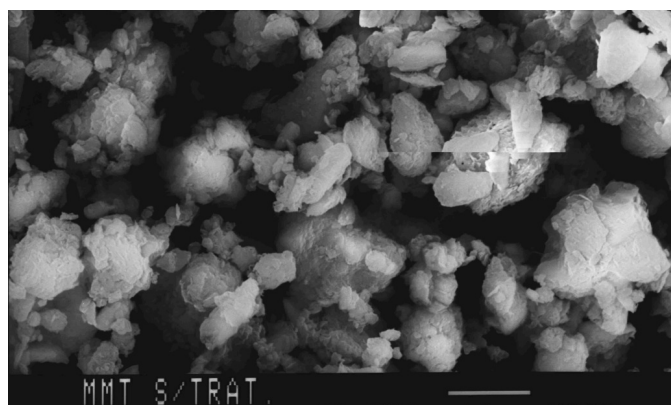


Figura 27: Microscopia da argila montmorilonita sem tratamento (AOYAGI, 2004).

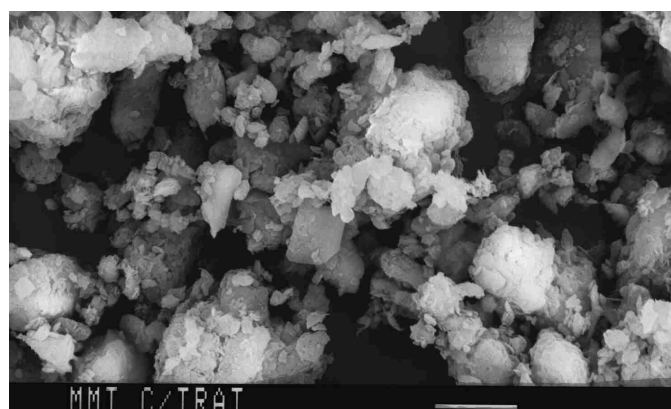


Figura 28: Microscopia da argila tratada com CTMABr (AOYAGI, 2004).

Para o presente trabalho, a modificação não significativa das partículas de argila pelo surfactante pode ter resultado em uma estrutura final de um microcompósito, e não de um nanocompósito intercalado ou esfoliado. E, portanto, a estrutura final do material pode não ter favorecido o desempenho da argila como aditivo retardante de chama.

Comparando-se os materiais PVC pode-se dizer que todos os materiais contendo aditivo (retardante e/ou supressor) apresentaram significativo aumento do OI. Os melhores desempenhos foram obtidos com os materiais PVC com retardante de chama e PVC com retardante de chama e supressor de fumaça.

Coaker (2003) apresentou o OI de alguns termoplásticos. De acordo com o estudo, é clara a vantagem do PVC nesta propriedade, quando comparado com o ABS, o PS e poliolefinas. A vantagem é favorecida pelo fato de o alto teor de cloro no PVC atuar sinergeticamente com o retardantes de chama. O autor mostra valores de OI de 45-49 % para o PVC rígido (sem adição de retardante de chama).

O ABS apresenta OI similar ao nanocompósito de argila. E a blenda PC/PBT mostra OI igual à resina ortoftálica estudada. Os quatro últimos materiais citados diferem consideravelmente dos materiais PVC, devido às excelentes características de inflamabilidade do poli(cloreto de vinila), ou seja, seu comportamento auto-extinguível.

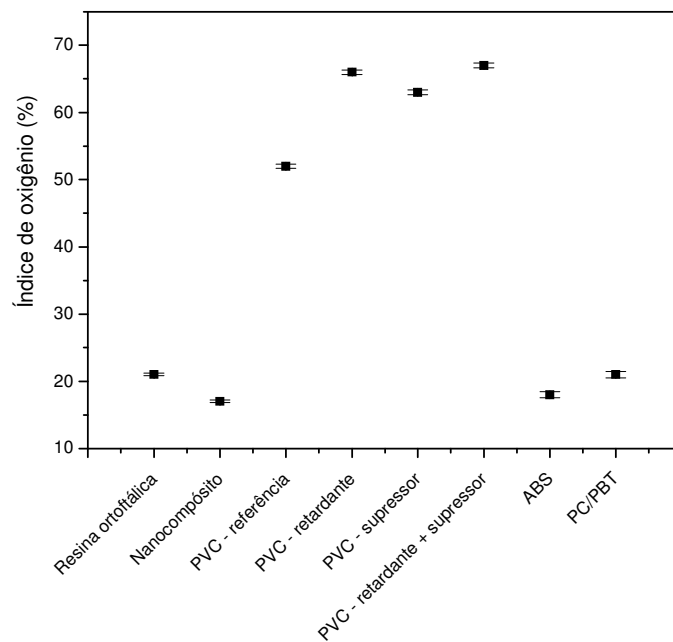


Figura 29: Ensaio de índice de oxigênio (OI).

O modelo para cálculo do erro do experimento será detalhado, utilizando como base a calibração feita para os ensaios de resina e nanocompósito.

O erro de leitura foi calculado a partir dos dados das tabelas 52 e 53. O cálculo da vazão teórica de O₂ considera a vazão de gases pré-exigida pela norma durante o ensaio. A vazão de O₂ se refere à leitura no rotâmetro, e, portanto, utiliza a equação obtida pela curva de calibração. A conversão da vazão lida para a vazão real de gás, em L/min, também utiliza a equação obtida pela curva de calibração. Por fim, o cálculo do erro de leitura é feito utilizando os resultados de % real de O₂ e % teórica de O₂. Um valor médio do erro de leitura foi extraído, a partir da faixa de % de O₂ utilizada durante o experimento.

Tabela 52: Dados de vazão e % de vazão de O₂ (ensaios de resina e nanocompósito).

% teórica O ₂	Vazão teórica de O ₂ (L/min)	Vazão de O ₂ (leitura)	Vazão real de O ₂ (L/min)	% real de O ₂
23	1,975	2,2	2,002	23,35
22	1,889	2,1	1,911	22,22
21	1,804	2,0	1,820	21,09
20	1,718	1,9	1,729	19,97
19	1,632	1,8	1,638	19,12
18	1,546	1,7	1,547	18,00
17	1,460	1,6	1,456	16,88
16	1,374	1,5	1,365	16,00
15	1,288	1,4	1,274	14,88
14	1,202	1,3	1,183	13,77
13	1,116	1,2	1,092	12,67

Tabela 53: Dados de vazão e % de vazão de N₂ (ensaio de resina e nanocompósito).

% teórica O ₂	Vazão teórica de N ₂ (L/min)	Vazão de N ₂ (leitura)	Vazão real de N ₂ (L/min)	% real de N ₂
23	6,13	55	6,570	76,65
22	6,699	56	6,689	77,78
21	6,785	57	6,809	78,91
20	6,871	58	6,928	80,03
19	6,957	58	6,928	80,88
18	7,042	59	7,047	82,00
17	7,128	60	7,167	83,12
16	7,214	60	7,167	84,00
15	7,300	61	7,286	85,12
14	7,386	62	7,406	86,23
13	7,472	63	7,525	87,33

Foi somado ao erro médio de leitura, o erro médio de calibração, obtendo-se assim o erro do experimento para os ensaios com resina e nanocompósito.

O desvio referente à calibração foi obtido pelo cálculo da média dos valores mínimo e máximo de concentração de oxigênio, utilizando para isto o desvio padrão obtido para os pontos da curva de calibração. A tabela 54 mostra as concentrações mínimas e máximas de oxigênio, e o erro de calibração.

Tabela 54: Dados de concentração de oxigênio, considerando o desvio máximo e mínimo.

% oxigênio	% máxima	% mínima	Erro de calibração
23	23,40	23,21	0,05
22	22,26	22,17	0,05
21	21,14	21,05	0,04
20	20,02	19,93	0,04
19	19,17	19,08	0,04
18	18,04	17,95	0,04
17	16,93	16,84	0,04
16	16,04	15,95	0,04
15	14,93	14,84	0,04
14	13,82	13,73	0,04
13	12,71	12,63	0,04

A tabela 55 mostra os resultados de OI juntamente com o erro calculado do experimento.

Tabela 55: Ensaio de índice de oxigênio (OI).

	OI (%)	ERRO DO EXPERIMENTO
Resina Ortoftálica	21	+/- 0,19
Nanocompósito	17	+/- 0,19
PVC – referência	52	+/- 0,33
PVC – retardante de chama	66	+/- 0,33
PVC – supressor de fumaça	63	+/- 0,33
PVC – retardante + supressor	67	+/- 0,33
ABS	18	+/- 0,47
PCPBT	21	+/- 0,47

As tabelas de 56 a 63, no anexo II, trazem os ensaios de OI realizados. As concentrações de oxigênio, as vazões de oxigênio e nitrogênio, o tempo e a extensão de queima, bem como os comportamentos de cada material estão representados. A “resposta O” identifica que nem o limite

de tempo e nem o de extensão de queima foram excedidos. A “resposta X” significa que o tempo e/ou a extensão de queima foram excedidos pelo corpo-de-prova. Tanto o limite de tempo (180 s) quanto de extensão de queima (50 mm) são descritos pela norma ASTM empregada.

5.5 – Ensaio de densidade de fumaça

As figuras de 30 a 37 mostram os resultados obtidos nos ensaios de densidade de fumaça.

A absorção de luz pelas partículas sólidas suspensas durante o intervalo de 4 minutos é representada pelas figuras de 30 a 37. Durante o intervalo de tempo, observa-se um aumento da absorção de luz até que se chega ao ponto máximo e de maior densidade de fumaça, devido à alta taxa de decomposição do material. Em seguida a absorção de luz decai.

A quantidade total de fumaça gerada está diretamente relacionada à área total abaixo da curva de absorção de luz. Comparando as amostras de resina ortoftálica pura e de nanocompósitos, nota-se que o material com argila gerou uma quantidade de fumaça 12 % superior à resina.

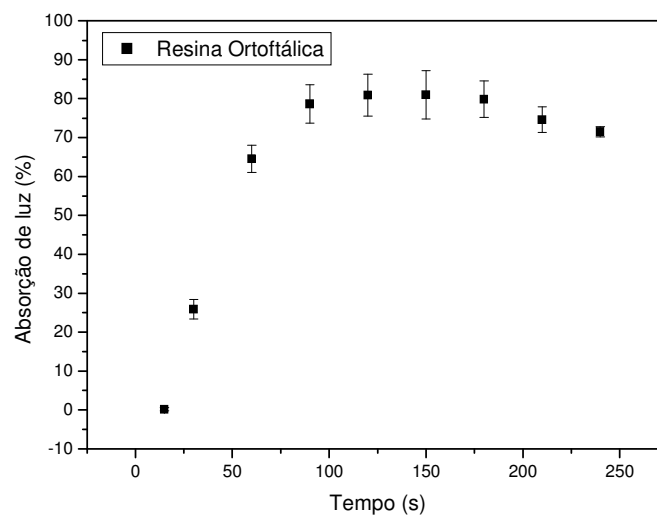


Figura 30: Absorção de luz de resina ortoftálica.

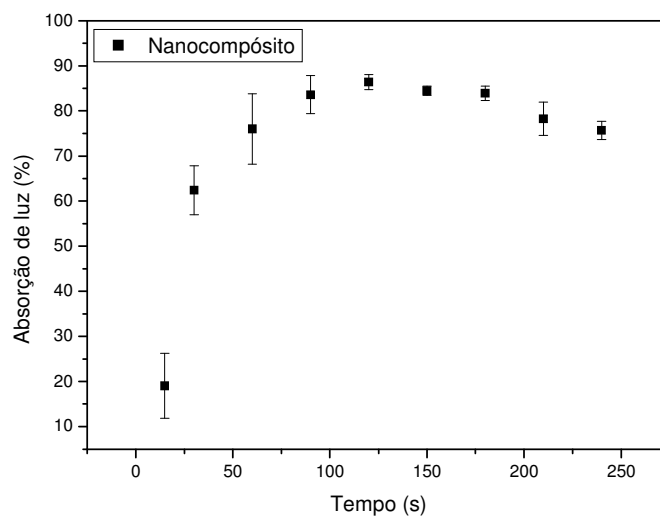


Figura 31: Absorção de luz de nanocompósito.

Comparando os resultados dos materiais PVC com retardante de chama, com supressor de fumaça, e os com retardante de chama e supressor de fumaça, em relação ao PVC de referência, é correto afirmar que estes geraram quantidades de fumaça inferiores em 11, 15 e 68 %, respectivamente. Os desvios obtidos entre as medidas de absorção de luz foram menores para o material de referência, o que indica uma maior homogeneidade destas amostras.

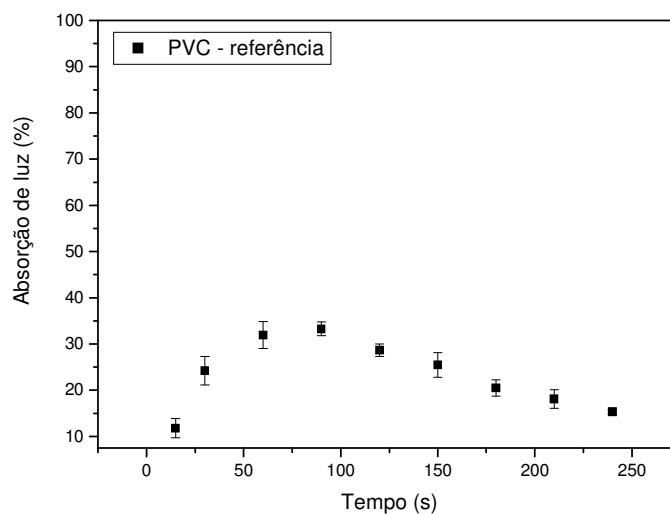


Figura 32: Absorção de luz de PVC referência.

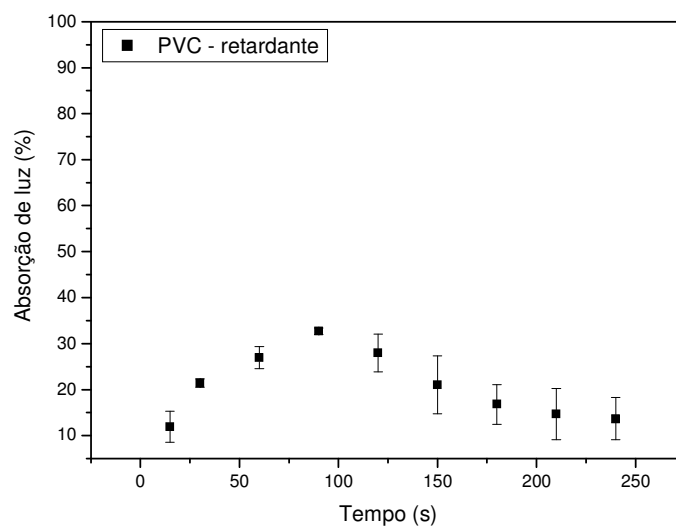


Figura 33: Absorção de luz de PVC com retardante de chama.

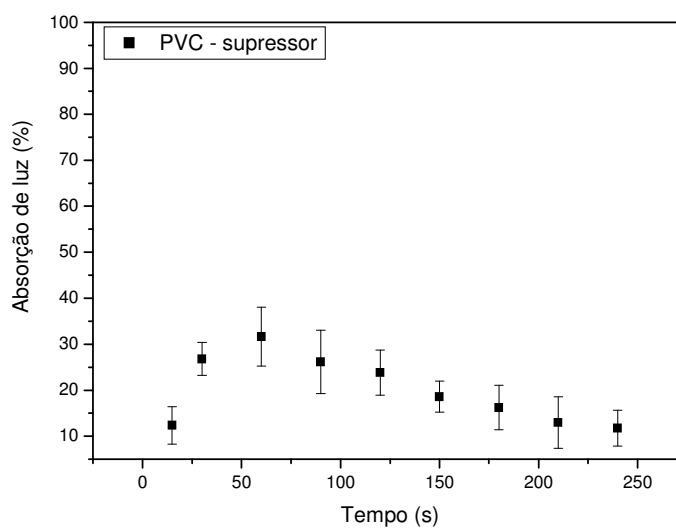


Figura 34: Absorção de luz de PVC com supressor de fumaça.

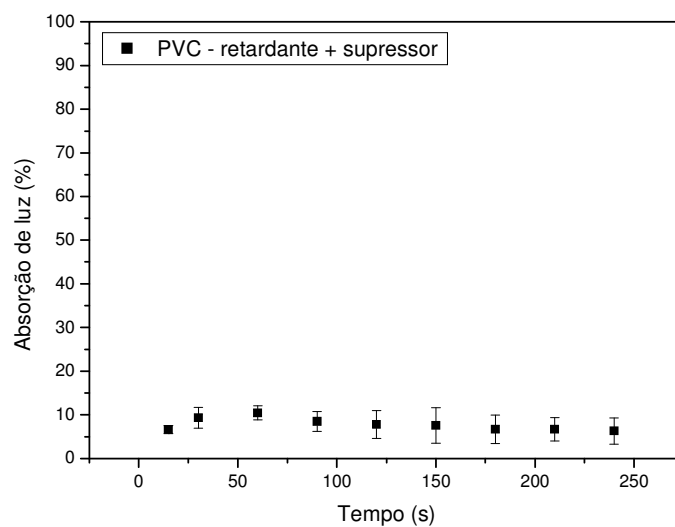


Figura 35: Absorção de luz de PVC com retardante de chama e supressor de fumaça.

Os materiais ABS e PC/PBT apresentam comportamento semelhante em relação à característica de densidade de fumaça, sendo o valor total de fumaça do ABS 8 % superior ao valor do PC/PBT.

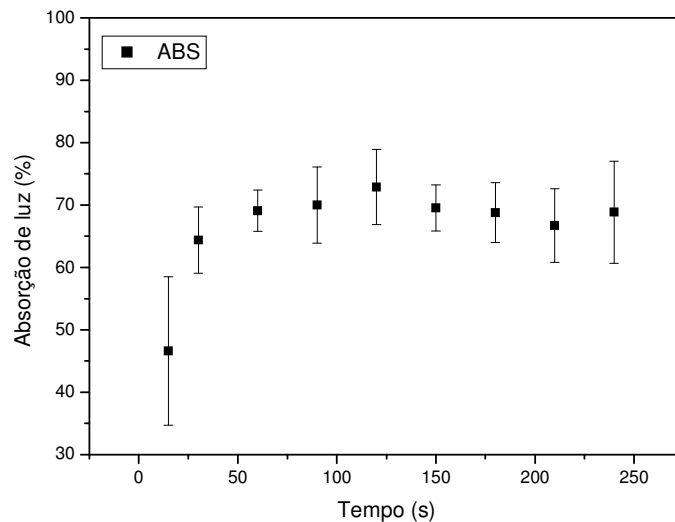


Figura 36: Absorção de luz de ABS.

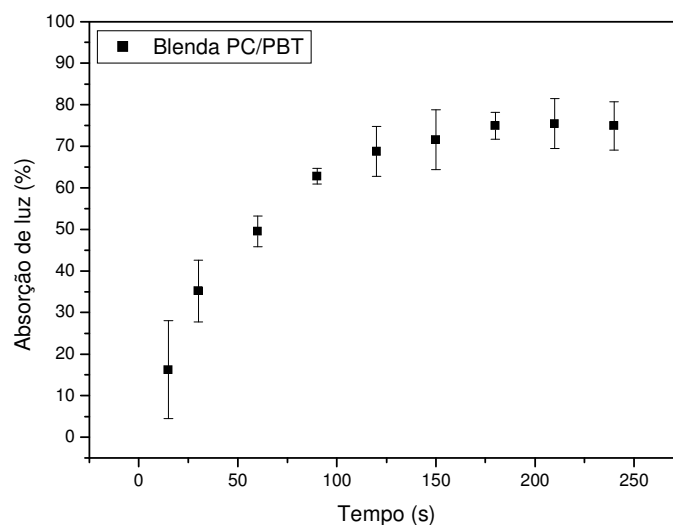


Figura 37: Absorção de luz de PC/PBT.

A figura 38 mostra os resultados de taxa densidade de fumaça, calculados a partir da área dos gráficos de absorção de luz x tempo.

A taxa de densidade de fumaça do nanocompósito com argila mostrou-se superior, quando comparada à taxa da resina ortoftálica pura.

Comparando-se os materiais PVC, nota-se que as taxas de densidade de fumaça para o PVC com retardante de chama e para o PVC com supressor de fumaça são similares e pouco superiores ao material de referência. O material PVC com retardante de chama e supressor de fumaça apresentou a menor taxa de densidade de fumaça, comparando-se todos os materiais ensaiados; pode-se dizer, portanto, que existe uma sinergia positiva dos dois aditivos empregados no PVC, para a diminuição da emissão de fumaça.

Segundo os estudos de Innes e Cox (1997), existem diversos tipos de supressores de fumaça disponíveis. Estes são freqüentemente formulados a partir de compostos de molibdênio e zinco e tem sido demonstrado que o molibdênio atua como supressor de chama e fumaça na fase sólida.

A diferença entre a ação do óxido de antimônio na fase vapor e a ação do molibdênio na fase sólida é baseada em suas reatividades com os gases ácidos de halogênio. O óxido de antimônio reage com o HCl em temperatura ambiente, e o cloreto de antimônio formado vaporiza-se à temperaturas inferiores de 100 °C; enquanto que o óxido de molibdênio reage mas não vaporiza-se em temperaturas inferiores à 265 °C.

A possibilidade de diferentes modos de ação do retardante de chama e do supressor de fumaça em formulações de PVC pode ser citada como razão importante para o resultado positivo nos testes de OI e densidade de fumaça. Ainda, pode explicar a sinergia positiva da adição dos dois aditivos no PVC.

Tanto o ABS, quanto a blenda PC/PBT apresentaram taxas de densidade de fumaça próximas às dos materiais confeccionados com resina ortoftálica.

Observa-se ainda para os ensaios de densidade de fumaça que os resultados podem ser utilizados com fins comparativos, já que exprimem a tendência de comportamento do material. Para fins quantitativos, os desvios obtidos foram elevados e desfavorecem este tipo de análise. Isto se deve ao fato de que o ensaio de densidade de fumaça é extremamente sensível a diversos fatores, como por exemplo: composição, geometria, posicionamento, espessura, e massa dos corpos-de-prova utilizados.

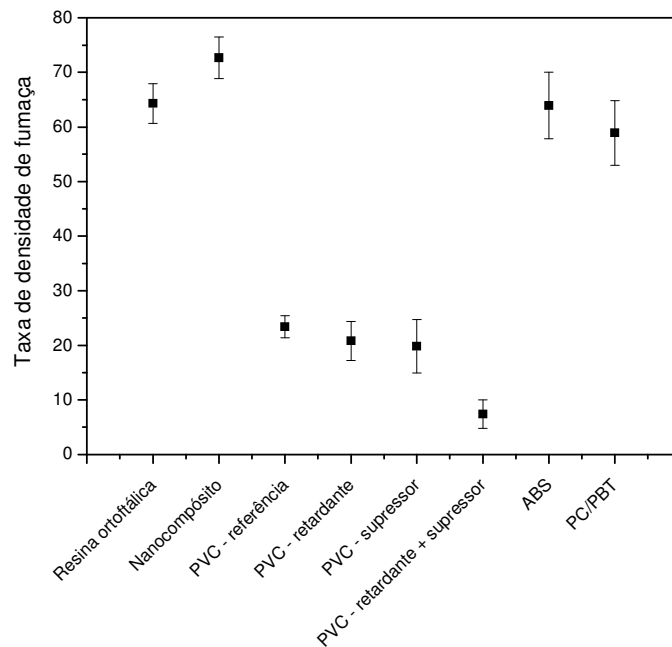


Figura 38: Taxa de densidade de fumaça.

5.6 – Comparação entre ensaios de inflamabilidade

As figuras 39 e 40 apresentam respectivamente os ensaios de OI x densidade de fumaça e ponto de fulgor x ponto de auto-ignição.

Analisando os resultados de OI x densidade de fumaça para os todos os materiais estudados, observa-se que quanto maior a facilidade do material entrar em ignição (menor OI), maior é a quantidade de fumaça liberada (maior taxa de densidade de fumaça).

Observando as figuras 39 e 40 nota-se extrema semelhança entre os diagramas ilustrativos de índice de oxigênio e ponto de fulgor. O ensaio de OI mede a facilidade de um material entrar em ignição e é realizado em condições de escassez de oxigênio com aplicação de uma fonte de ignição. O teste de ponto de fulgor também ocorre com a aplicação de uma chama, no entanto o oxigênio é mantido em excesso durante o ensaio. A partir dos resultados obtidos, é razoável

apontar a escolha entre um dos dois ensaios (OI ou ponto de fulgor) para a avaliação de materiais com finalidades de comparação de desempenho de inflamabilidade.

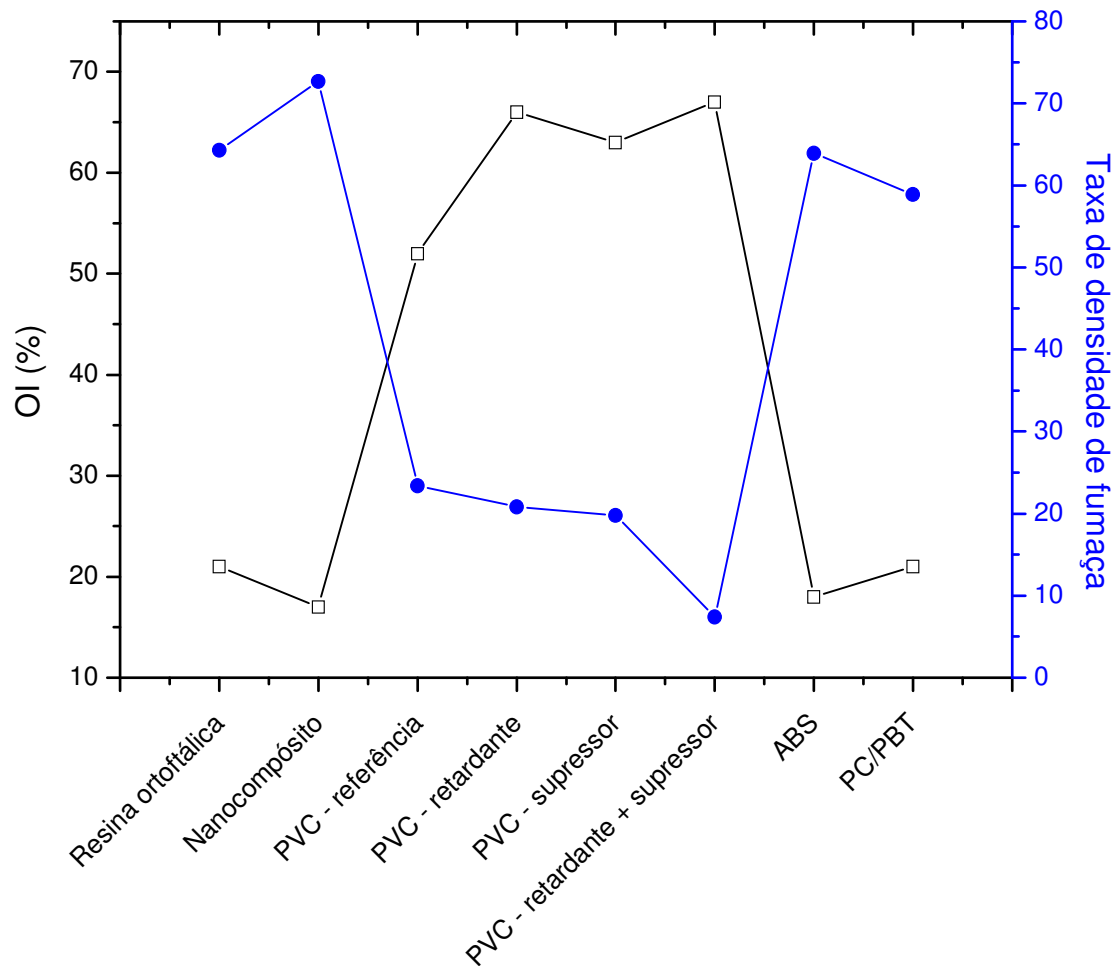


Figura 39: Diagrama ilustrativo para comparação entre ensaios de OI e taxa de densidade de fumaça.

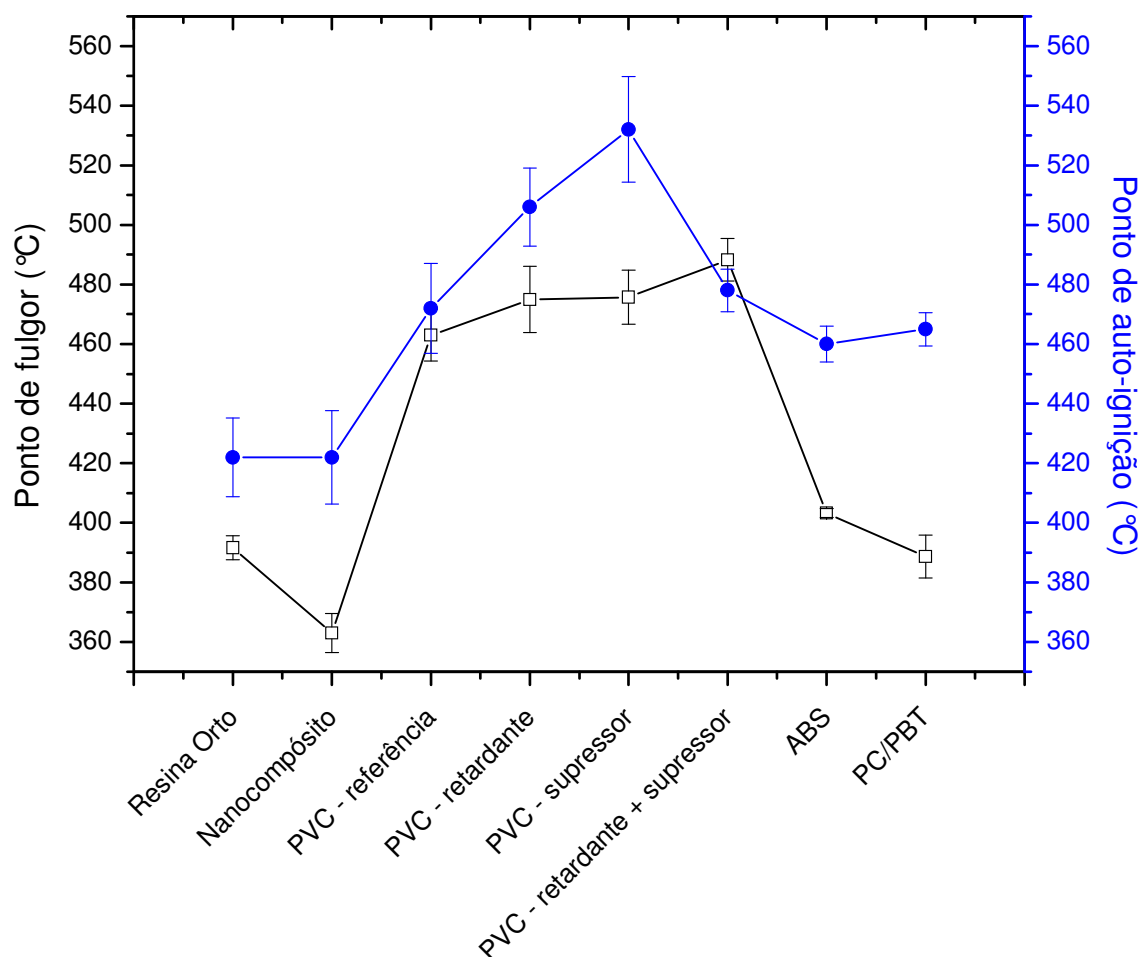


Figura 40: Diagrama ilustrativo para comparação entre ensaios de ponto de fulgor e de auto-ignição.

5.7 – Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos materiais poliméricos foi estudada através das curvas termogravimétricas que estão representadas nas figuras 41, 42 e 43.

Como se pode notar na figura 41, a estabilidade térmica não é consideravelmente diferente para a resina ortoftálica pura e o nanocompósito com argila. Ambos os materiais

apresentam dois processos de degradação, um na faixa de 80 - 207 °C com 3,3 a 4,7 % de perda de massa e o outro processo entre 217 - 484 °C com perda de massa entre 90 a 93 %.

A principal diferença notada entre as curvas de TGA para estas amostras se dá na massa residual da análise. Para a resina ortoftálica pura, não há resíduo, o que indica a decomposição total do material. Já o nanocompósito com argila apresenta material residual, devido à carga mineral constituinte.

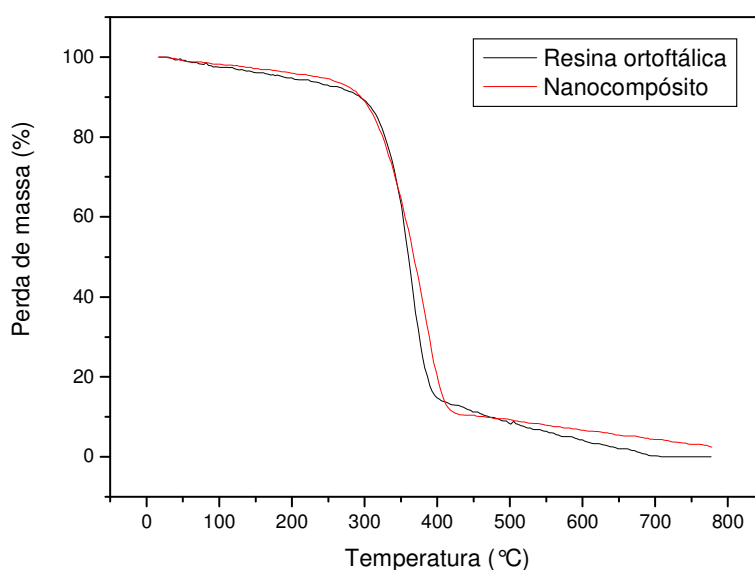


Figura 41: Curva de TGA de resina ortoftálica pura e nanocompósito. Atmosfera de ensaio: ar.

A figura 42 mostra a curva termogravimétrica obtida a partir dos ensaios realizados com PVC.

A degradação térmica dos materiais PVC referência, PVC com retardante de chama e PVC com supressor de fumaça revela dois estágios. O primeiro entre a faixa de temperatura de 30 – 130 °C, com perda de massa entre 1 à 1,5 %. E o segundo estágio na região de 120 – 510 °C e perda de massa média de 75 %. Não havendo, portanto, diferenças consideráveis na estabilidade térmica dos materiais.

Segundo Gong *et al* (2004) a degradação térmica do PVC puro ocorre em dois estágios. O primeiro é atribuído à volatilização do cloreto de hidrogênio seguida pela formação de seqüências de polienos. O segundo estágio corresponde à degradação térmica das seqüências de polienos.

Para o PVC com retardante de chama e supressor de fumaça, a degradação térmica também ocorreu em dois estágios. O primeiro entre a região de 235 – 261 °C, e o segundo estágio de degradação entre 432 – 473 °C.

Comparando as temperaturas iniciais de degradação das resinas de PVC nota-se o aumento da estabilidade térmica do material contendo retardante de chama e supressor de fumaça; e maior massa residual ao final da análise.

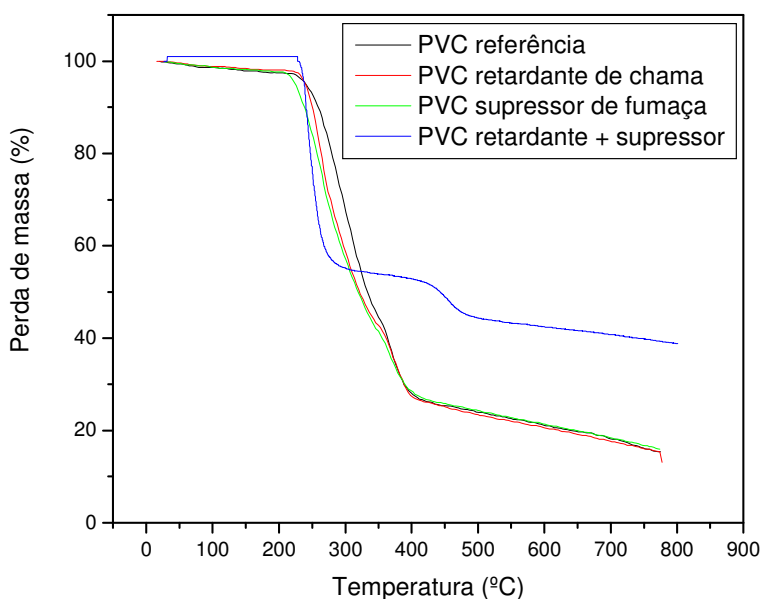


Figura 42: Curva de TGA de materiais PVC. Atmosfera de ensaio: ar.

A figura 43 mostra as análises termogravimétricas obtidas para o ABS e para a blenda PC/PBT.

O material ABS sofreu degradação térmica em um único estágio, entre a faixa de 395 – 447 °C. Suzuki & Wilkie (1995) também apontaram um único estágio de degradação para

o ABS. Segundo o estudo dos autores, o material residual é de 4 % à temperatura de 600 °C. A degradação inicia-se à 340 °C com a formação do monômero butadieno. Os compostos aromáticos começam a ser observados à 350 °C, temperatura em que a evolução do butadieno ainda é evidente. Como o acréscimo da temperatura, a presença do estireno torna-se mais importante. A evolução da acrilonitrila inicia-se em 450 °C.

A degradação térmica da blenda PC/PBT ocorreu em dois estágios, o primeiro entre 373 – 409 °C, e o segundo entre a faixa de 462 – 486 °C. Tjong & Meng (1999) estudaram a degradação térmica de blendas PC/PBT e também mostram a decomposição do material em dois estágios.

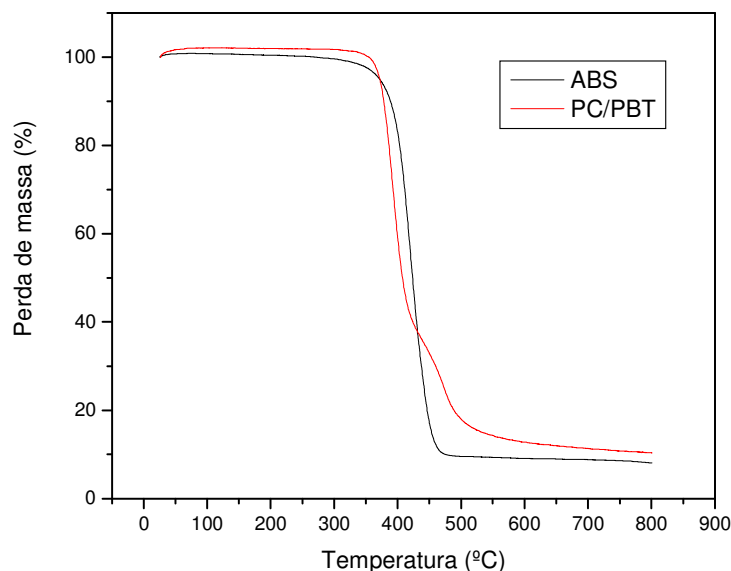


Figura 43: Curva de TGA de ABS e PC/PBT. Atmosfera de ensaio: ar.

Capítulo 6

Conclusão e Sugestão para trabalhos futuros

Conclusão

O emprego de montmorilonita nos nanocompósitos confeccionados com resina ortoftálica não apresentou efeito positivo como retardante de chama. Comparando os resultados da resina ortoftálica pura com os resultados do material polimérico com argila, observou-se para os nanocompósitos: maior tempo de permanência de chama no ensaio de queima vertical, aumento de velocidade de propagação de chama no ensaio de queima horizontal, redução do índice de oxigênio e do ponto de fulgor e aumento da taxa de densidade de fumaça.

O caráter auto-extinguível do poli(cloreto de vinila) pôde ser observado claramente através dos ensaios de queima vertical e queima horizontal, nos quais o material provocou a auto-extinção da chama logo após a retirada da fonte de ignição. Os ensaios de ponto de fulgor e ponto de auto-ignição mostram a eficiência da adição de retardantes de chama e supressores de fumaça, nas formulações de PVC, para a modificação das propriedades de inflamabilidade; os materiais poliméricos com aditivos apresentaram pontos de fulgor e auto-ignição superiores, se comparados ao material de referência. O material PVC com retardante de chama e supressor de fumaça apresentou o maior índice de oxigênio e a menor taxa de densidade de fumaça, e, portanto, permite caracterizar o efeito sinérgico positivo da adição dos dois aditivos.

O terpolímero ABS e a blenda de PC/PBT apresentaram comportamento intermediário aos materiais de resina ortoftálica e às formulações de PVC, nos ensaios de queima vertical e ponto de auto-ignição. Nos testes de ponto de fulgor, índice de oxigênio e taxa de densidade de

fumaça, os resultados obtidos pelo ABS e pelo PC/PBT se assemelham aos da resina ortoftálica pura e do nanocompósito com argila. O ABS, se comparado a todos os materiais poliméricos ensaiados, é o material que apresentou a maior velocidade de queima no ensaio de queima horizontal.

Avaliando o comportamento dos polímeros estudados nos ensaios de densidade de fumaça e índice de oxigênio, é correto afirmar que materiais com maior facilidade de entrar em ignição (baixo OI) tendem a gerar maior quantidade de fumaça. Fica claro também a semelhança existente entre as curvas de OI e ponto de fulgor e, portanto pode-se dizer que para fins comparativos, o ensaio de OI pode substituir o ensaio de ponto de fulgor, e vice-versa.

A comparação entre as curvas de TGA da resina ortoftálica pura e do nanocompósito permite concluir que a estabilidade térmica da resina não foi afetada pela adição da argila. Para as amostras de PVC, o resultado obtido a partir do ensaio do material com retardante de chama e supressor de fumaça mostra o aumento da estabilidade térmica do material em relação aos outros materiais PVC ensaiados, já que houve aumento da temperatura inicial de decomposição térmica. O copolímero ABS apresentou um único estágio de degradação térmica e a blenda PC/PBT sofreu decomposição em dois estágios.

Sugestão para trabalhos futuros

- ✓ Materiais poliméricos empregados na construção civil e na indústria de transportes devem, além de apresentar boas propriedades de inflamabilidade, conservar estas e outras características por tempo prolongado. Considerando que os polímeros podem sofrer diversos tipos de degradação e conseqüente alteração de suas propriedades, sugerimos o estudo das propriedades de inflamabilidade de materiais poliméricos após envelhecimento acelerado.
- ✓ É necessário também o estudo da microestrutura dos nanocompósitos através de análises de microscopia eletrônica de varredura, a fim de caracterizar a forma de dispersão da

argila na matriz polimérica e avaliar a influência deste aspecto na alteração de propriedades de inflamabilidade do material nanocompósito.

- ✓ Caracterizar o efeito sinérgico existente entre o retardante de chama e o supressor de fumaça no PVC.
- ✓ Fazer a comparação das normas estudadas com as normas de inflamabilidade mencionadas na IT 10 brasileira.

Bibliografia

AJAYAN, P. M., SCHADLER, L. S., BRAUN, P. V., *Nanocomposite Science and Technology*, 1ª ed., Wiley-VCH, 2003.

AOYAGI, J. L. T., *Compósitos de Resina de Poliéster Insaturado com Montmorilonita*, Relatório de Iniciação Científica, PUCCAMP, Faculdade de Química Tecnológica, 2004.

AOYAGI, J. L. T., SANCHEZ, E. M. S., **Compósitos de Resina de Poliéster Insaturado com Montmorilonita: Resistência ao Impacto.** *Anais da 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latino-americano de Química*, 2004, livro de Resumos, v. 1, pp. QM062.

ASEEVA, R. M. *Combustion of Polymer Materials*, Hanser Publishers, 1985, pp. 1-303.

ASTM D 1929 **Standard Test Method for Determining Ignition Temperature of Plastics.**

ASTM D 2843 **Density of Smoke from the Burning or Decomposition of Plastics.**

ASTM D 2863 **Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index).**

ASTM D 3801 **Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position.**

ASTM D 4804 Standard Test Method for Determining the Flammability Characteristics of Nonrigid Solid Plastics.

ASTM D 635 Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position.

ASTM E 162 Standard Test Method for Surface Flammability of Materials Using a Radiant Heat Energy Source.

ASTM E 662 Standard Test Method for Specific Optical Density of Smoke Generated by Solid Materials.

ASTM E 906 Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products.

ASTM F 1550 Determination of Fire-Test-Response Characteristics of Components or Composites of Mattresses or Furniture for Use in Correctional Facilities after Exposure to Vandalism, by Employing a Bench Scale Oxygen Consumption Calorimeter.

ASTM G 125 Measuring Liquid and Solid Material Fire Limits in Gaseous Oxidants.

BOURBIGOT, S. *et al.*, **Solid State NMR Characterization and Flammability of Styrene-Acrylonitrile Copolymer Montmorillonite Nanocomposite**, *Polymer* 45, pp. 7627-7638, 2004.

BRANCIFORTI, M. C., ***Morfologia de Blendas de Copolímero Tribloco do Tipo ABC e Homopolímeros***. Dissertação de Mestrado, UNICAMP – Instituto de Química, 1994.

CALLISTER, W. D., ***Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução***. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CANAUD, C., VISCONTE, L. L. Y., NUNES, R. C. R., **Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade de Composições de Borracha EPDM Carregadas com Negro de Fumo e Hidróxido de Alumínio**, *Polímeros* v.11, n. 1, 2001.

CANEVAROLO JR., S. V., *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*, 2ª ed., São Paulo: Artliber editora, 2006. pp. 17-62.

CARVALHO, A., *Cura e Pós-Cura de Resinas Poliéster e Viniléster*, 2002.

CHOI, B. *et al.*, **Characterization of the Optical Properties of Silver Nanoparticle Films**, *Nanotechnology*, 18, 2007.

COAKER, A. W., **Fire and Flame Retardants for PVC**, *J. of Vinyl & Additive Technology*, v. 9, n. 3, pp. 108-115, 2003.

COMPOSITES & PLÁSTICOS DE ENGENHARIA, **Incêndio Aprova Tecnologia Wall System**, n. 59, pp. 23, 2008.

DESIDERÁ, C., *Blendas de Poliamida Reciclada e Polietileno Proveniente da Recuperação de Embalagens Multicamadas*. Tese de Doutorado, UNICAMP – Instituto de Química, 2007.

FELTRAN, M. B., DIAZ, F. R. V., **Compósitos de PVC Reforçados com Fibra de Vidro: Utilização de Técnicas de Processamento Convencionais da Indústria Brasileira**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 4, pp. 276-283, 2007.

FIRE, F. L., *Combustibility of Plastics*, EUA: Van Nostrand Reinhold, 1937.

GALLO, J. B., AGNELLI, J. A. M., **Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, n.1, pp. 23-37, 1998.

GONG *et al.*, **Thermal Properties of Poly(Vinyl Chloride)/Montmorillonit Nanocomposites**, *Polymer Degradation and Stability*, n. 84, pp. 289 – 294, 2004.

HSU, C. P., LEE, L. J., **Free-radical Crosslinking Copolymerization of Styrene/Unsaturated Polyester Resins: 1. Separation and Microgel Formation**. *Polymer* 34, pp. 4496-4505, 1993.

INNES, J. D. & COX, A. W., **Smoke: Test Standards, Mechanisms, Suppressants**, *J. of Fire Sciences*, v. 15, pp. 227-239, 1997.

Instrução técnica nº10/01. **Controle de Materiais de Acabamento e Revestimento**. Emitida pelo corpo de bombeiros do estado de São Paulo/Secretaria de Estado dos Negócios da Segurança Pública, pp. 1-8, 2001.

JANG, B. N., WILKIE, C. A., **The Effect of clay on the Thermal Degradation of Polyamide 6/Clay Nanocomposites**, *Polymer* 46, pp. 3264-3274, 2005.

KANURY, *Introduction to Combustion Phenomena*, Gordon and Breach Science Publishers, 1977.

KASHIWAGI, T. *et al.*, **Flammability Properties of Polymer Nanocomposites with Single-Walled Carbon Nanotubes: Effects of Nanotube Dispersion and Concentration**, *Polymer* 46, pp. 471-481, 2005.

LOPES, C. A., *Avaliação da Inflamabilidade de PC e PBT e da Blenda PC/PBT em Materiais Reciclados*. Relatório de Iniciação Científica, UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica, 1999.

MANO, E. B., *Polímeros como Materiais de Engenharia*. São Paulo, SP: Editora Edgard Blücher LTDA, 1991.

MANSOUR, S. H. *et al.*, **Synthesis and Characterization of Brominated Polyester Composites**, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, pp. 1356–1365, 2006.

NBR 14432:2000 **Exigências de Resistência ao Fogo de Elementos Construtivos de Edificações.**

NBR 9442 **Materiais de Construção – Determinação do Índice de Propagação Superficial de chama pelo método do Pannel Radiante.**

QIN, H. *et al.*, **Flame Retardant Mechanism of Polymer/Clay Nanocomposites Based on Polypropylene**, *Polymer* 46, pp. 8386-8395, 2005.

QIN, H. *et al.*, **Thermal Stability and Flammability of Polyamide 66/Montmorillonite Nacomposites**, *Polymer* 44, pp. 7533-7538, 2003.

RODOLFO JR., A., MEY, L. H. I., **Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 3, pp. 263-275, 2007.

RODOLFO JR., A., NUNES, L. R., WAGNER, O., *Tecnologia do PVC*, 2^a ed., Revista Ampliada, São Paulo: ProEditores e Braskem, 2006, pp. 11-165.

SANCHEZ, E. M. S. *et al.*, **Avaliação da Degradação Térmica e Fotooxidativa do ABS para fins de Reciclagem**. *Polímeros*, São Carlos, v. 13, pp. 95-101, 2003.

SANCHEZ, E. M. S., **Ageing of PC/PBT Blend: Mechanical Properties and Recycling Possibility**. *Polymer Testing*, v. 26, pp. 378-387, 2007.

SANCHEZ, E. M. S., *Resinas de Poliéster Insaturado: Relação Estrutura e Propriedades. Influência da Adição do Copolímero Poli(Estireno-*b*-Isopropeno-*b*-Estireno) nas Propriedades Mecânicas das Resinas*. Tese de doutorado, UNICAMP – Faculdade de Engenharia Mecânica, 1996.

SANTOS, P. S., *Ciência e Tecnologia de Argilas: Fundamentos*, v. 1, 2ª ed., São Paulo: Edgar Blucher, 1989.

SCHARTEL, B. *et al*, **Some Comments on the Main Fire Retardancy Mechanisms in Polymer Nanocomposites**, *Polym. Adv. Technol.*, 17, pp. 772–777, 2006.

SIBILA, J. P. A., *A Guide to Materials Characterization a Chemical Analysis*. New York: VHC Publishers, 1998. 318p.

SILVA, G. F., *Estudo da Pirólise de Poliéster Insaturado com Fibra de Vidro em Balança Termogravimétrica e Leito Fluidizado Borbulhante*, Tese de doutorado, UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2006.

SILVA, V. P., **Considerações sobre as Normas Brasileiras de Estruturas em Situação de Incêndio**, *Revista Incêndio* n. 46, 2007.

SIQUEIRA, B. G., VISCONTE, L. L. Y., NUNES, **Propriedades Mecânicas e Resistência à chama de Composições SBR/Negro de Fumo/Hidróxido de Alumínio**, *Polímeros* v.11, n. 2, 2001.

SOUZA, M. A., PESSAN, L. A., RODOLFO JR., A., **Nanocompósitos de Poli(cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas**, *Polímeros*, v. 6, n. 4, 2006.

SUMNER, M. J. *et al.*, **Flame Retardant Novolac-Bisphthalonitrile Structural Thermosets**, *Polymer* 43, pp. 5069-5076, 2002.

SUZUKI, M., WILKIE, C. A., **The Thermal Degradation of Acrylonitrile-butadiene-styrene Terpolymer as Studied by TGA/FTIR**, *Polymer Degradation and Stability*, v. 47, pp. 217-221, 1995.

TITOW, W. V., ***PVC Technology***. London and New York: Elsevier Applied Science Publishers. 4^a ed., 1984, 1126p.

TJONG, S. C., MENG, Y. Z., **Properties of Ternary In Situ Polycarbonate/Polybutylene Terephthalate/Liquid Crystalline Polymer Composites**, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 74, pp. 1827 – 1835, 1999.

TROMBINI, R. C., ***Desenvolvimento e Caracterizações de Composições Polipropileno/Cargas Retardantes de Chama***, Tese de doutorado, UFSCar, Faculdade de Engenharia dos Materiais, 2004.

URNS, S. R., ***An Introduction to Combustion: Concepts and Applications***. MacGraw-Hill companies. 2^a ed., 2000, p. 1-8.

UL 94 Underwriters Laboratories Inc., **Tests for flammability of plastics materials for parts in device**.

WALTON, A. S. *et al.*, **Four-probe Electrical Transport Measurements on Individual Metallic Nanowires**, *Nanotechnology*, 18, 2007.

WEIL, E. D. *et al.*, **Flame and Smoke Retardants in Vinyl Chloride Polymers – Commercial Usage and Current Developments**, *J. of Fire Sciences*, v. 24, pp. 211-236, 2006.

WEYERS, R. Y. *et al.*, **Synthesis and Characterization of Vinyl Ester Networks Containing Phthalonitrile Moities**, *Polymer* 45, pp. 5199-5206, 2004.

YANG, W., **Carbon Nanotubes for Biological and Biomedical Applications**, *Nanotechnology*, 18, 2007

YONG-ZHONG, B. *et al.*, **Thermal Stability, Smoke Emission and Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride)/Hydrotalcite Nanocomposites**, *Polymer Degradation and Stability*, 93, pp. 448-455, 2008.

YOUNG, R. L., LOVELL, P. A., *Introduction to Polymers*, 2^aed. Chapman & Hall, 1991, pp. 1-11.

ZAMMARANO, M., FRANCESCHI, M., BALLAYER, S., GILMAN, J. W., MERIANI, S., **Preparation and Flame Resistance Properties of Revolutionary Self-Extinguishing Epoxy Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides**, *Polymer* 46, pp. 9314-9328, 2005.

ZHANG, J., WILKIE, C. A., **Polyethylene and Polypropylene nanocomposites based on polymerically-modified clay containing alkylstyrene units**, *Polymer* 47, pp. 5736-5743, 2006.

ZHANG., H., **Thermal Decomposition and Flammability of Fire-Resistant, UV/Visible-Sensitive Polyarylates, Copolymers and Blends**, *Polymer* 43, pp. 5463-5472, 2002.

Anexo I

Tabela 4: Ensaio 1 / Ponto de fulgor de resina ortoftálica.

Material: resina ortoftálica			Ensaio 1 / Ponto de fulgor = 388 °C	
Temp sala: 26 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 26 °C		Temp T ₂ INICIAL: 26 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,06 g			Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14	47	5	62	90
14,9	50	5	117	161
14,3	50	5	177	215
12,7	49	5	229	263
14,2	50	5	279	304
14,7	50	5	323	342
14,7	50	5	363	379
14,6	50	3min14s	388	413

Tabela 5: Ensaio 2 / Ponto de fulgor de resina ortoftálica.

Material: resina ortoftálica		Ensaio 2 / Ponto de fulgor = 391 °C		
Temp sala: 28 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 110 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 122 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,35 g		Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,2	47	5	151	173
14,2	48	5	202	226
14,2	48	5	251	272
14,0	47	5	296	310
13,9	49	5	337	347
14,9	49	5	391	407

Tabela 6: Ensaio 3 / Ponto de fulgor de resina ortoftálica.

Material: resina ortoftálica		Ensaio 3 / Ponto de fulgor = 396 °C		
Temp sala: 26 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 26 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 26 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 2,85 g		Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,5	49	5	57	83
14,8	49	5	116	156
15,0	49	5	174	211
14,4	49	5	227	260
14,3	49	5	277	304
14,1	49	5	320	340
14,1	49	5	360	377
13,9	49	2min29s	396	450

Tabela 7: Ensaio 1 / Ponto de fulgor de nanocompósito.

Material: nanocompósito		Ensaio 1 / Ponto de fulgor = 357 °C		
Temp sala: 27 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 109 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 135 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,62 g		Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,6	48	5	158	183
14,3	49	5	216	243
14,2	49	5	268	292
14,3	49	5	316	334
14,4	50	5	357	396

Tabela 8: Ensaio 2 / Ponto de fulgor de nanocompósito.

Material: nanocompósito		Ensaio 2 / Ponto de fulgor = 362 °C		
Temp sala: 28 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 105 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 118 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,25 g		Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,4	47	5	145	164
14,1	48	5	198	218
14,3	48	5	249	266
14,5	48	5	298	310
14,8	49	5	338	345
14,8	49	2min32s	362	374

Tabela 9: Ensaio 3 / Ponto de fulgor de nanocompósito.

Material: nanocompósito			Ensaio 3 / Ponto de fulgor = 370 °C	
Temp sala: 29 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 123 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 144 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,33 g			Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,3	48	5	170	190
14,4	48	5	223	243
14,2	48	5	272	285
14,3	48	5	317	324
14,3	48	5	354	361
14,1	48	52s	370	401

Tabela 10: Ensaio 1 / Ponto de fulgor de PVC (referência).

Material: PVC (referência)			Ensaio 1 / Ponto de fulgor = 467 °C	
Temp sala: 25 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 156 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 195 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,59 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	72	5	208	301
20,4	72	5	305	407
20,5	71	5	436	496
20,4	71	1min13s	467	545

Tabela 11: Ensaio 2 / Ponto de fulgor de PVC (referência).

Material: PVC (referência)		Ensaio 2 / Ponto de fulgor = 469 °C		
Temp sala: 28 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 76 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 78 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,49 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,1	71	5	139	179
20,4	71	5	197	289
20,2	71	5	301	384
20,2	71	5	443	476
20,2	71	44s	469	540

Tabela 12: Ensaio 3 / Ponto de fulgor de PVC (referência).

Material: PVC (referência)		Ensaio 3 / Ponto de fulgor = 453 °C		
Temp sala: 29 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 120 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 141 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 4,06 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,2	70	5	187	238
20,2	70	5	247	349
20,2	70	5	343	438
20,3	71	2min43s	453	549

Tabela 13: Ensaio 1 / Ponto de fulgor de PVC (retardante).

Material: PVC (retardante)		Ensaio 1 / Ponto de fulgor = 469 °C		
Temp sala: 26 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 26 °C		Temp T ₂ INICIAL: 26 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 4,23 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,4	71	5	98	143
20,8	72	5	195	259
20,3	72	5	274	359
20,5	72	5	409	446
20,5	72	2min43s	469	539

Tabela 14: Ensaio 2 / Ponto de fulgor de PVC (retardante).

Material: PVC (retardante)		Ensaio 2 / Ponto de fulgor = 465 °C		
Temp sala: 27 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 133 °C		Temp T ₂ INICIAL: 149 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 4,36 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,4	70	5	182	241
20,0	70	5	258	350
20,1	70	5	358	443
20,1	70	3min7s	465	549

Tabela 15: Ensaio 3 / Ponto de fulgor de PVC (retardante).

Material: PVC (retardante)		Ensaio 3 / Ponto de fulgor = 473 °C		
Temp sala: 27 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 106 °C		Temp T ₂ INICIAL: 117 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 4,37 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,2	71	5	170	224
20,3	70	5	213	334
20,3	71	5	332	425
20,3	71	4min26s	473	567

Tabela 16: Ensaio 1 / Ponto de fulgor de PVC (supressor).

Material: PVC (supressor)		Ensaio 1 / Ponto de fulgor = 467 °C		
Temp sala: 25 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 27 °C		Temp T ₂ INICIAL: 27 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 6,03 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,4	71	5	107	144
20,4	71	5	203	267
20,3	70	5	289	370
20,3	71	5	429	455
20,3	71	1min57s	467	544

Tabela 17: Ensaio 2 / Ponto de fulgor de PVC (supressor).

Material: PVC (supressor)		Ensaio 2 / Ponto de fulgor = 485 °C		
Temp sala: 27 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 117 °C		Temp T ₂ INICIAL: 131 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 6,18 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	70	5	197	247
20,1	71	5	289	359
20,3	71	5	418	447
20,2	71	3min32s	485	547

Tabela 18: Ensaio 3 / Ponto de fulgor de PVC (supressor).

Material: PVC (supressor)		Ensaio 3 / Ponto de fulgor = 475 °C		
Temp sala: 25 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 138 °C		Temp T ₂ INICIAL: 171 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 6,01 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	70	5	198	272
20,3	70	5	294	374
20,3	70	5	439	463
20,4	70	2min16s	475	572

Tabela 19: Ensaio 1 / Ponto de fulgor de PVC (supressor + retardante).

Material: PVC (supressor + retardante)		Ensaio 1 / Ponto de fulgor = 487 °C		
Temp sala: 28 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 161 °C		Temp T ₂ INICIAL: 205 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 6,83 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,1	70	5	209	308
20,3	70	5	329	414
20,3	70	5	470	506
20,3	70	1min02s	487	572

Tabela 20: Ensaio 2 / Ponto de fulgor de PVC (supressor + retardante).

Material: PVC (supressor + retardante)		Ensaio 2 / Ponto de fulgor = 482 °C		
Temp sala: 23 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 23 °C		Temp T ₂ INICIAL: 22 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 7,20 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	69	5	110	150
20,2	69	5	209	270
20,3	71	5	266	373
20,3	71	5	439	452
20,2	71	2min48s	482	537

Tabela 21: Ensaio 3 / Ponto de fulgor de PVC (supressor + retardante).

Material: PVC (supressor + retardante)			Ensaio 3 / Ponto de fulgor = 496 °C	
Temp sala: 24 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 26 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 25 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 6,50 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,2	69	5	116	161
20,3	70	5	207	285
20,3	70	5	277	380
20,1	70	5	432	466
20,2	70	3min57s	496	563

Tabela 22: Ensaio 1 / Ponto de fulgor de ABS.

Material: ABS			Ensaio 1 / Ponto de fulgor = 403 °C	
Temp sala: 25 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 106 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 142 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,55 g			Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,5	51	5	186	218
14,5	51	5	243	276
14,4	51	5	304	326
14,5	51	5	354	369
14,4	51	5	398	411
14,4	51	14s	403	446

Tabela 23: Ensaio 2 / Ponto de fulgor de ABS.

Material: ABS			Ensaio 2 / Ponto de fulgor = 402 °C	
Temp sala: 27 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 73 °C		Temp T ₂ INICIAL: 84 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,62 g			Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,4	50	5	128	152
14,4	50	5	183	218
14,5	51	5	236	268
14,5	51	5	302	316
14,5	51	5	355	360
14,5	51	5	400	399
14,4	51	24s	402	410

Tabela 24: Ensaio 3 / Ponto de fulgor de ABS.

Material: ABS			Ensaio 3 / Ponto de fulgor = 405 °C	
Temp sala: 26 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 78 °C		Temp T ₂ INICIAL: 105 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,54 g			Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,5	51	5	150	183
14,4	51	5	212	248
14,4	51	5	270	303
14,4	51	5	326	348
14,5	51	5	380	393
14,5	51	3min33s	405	447

Tabela 25: Ensaio 1 / Ponto de fulgor de PC/PBT.

Material: PC/PBT			Ensaio 1 / Ponto de fulgor = 397 °C	
Temp sala: 22 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 24 °C		Temp T ₂ INICIAL: 23 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,41 g			Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,2	49	5	67	91
14,1	49	5	128	165
14,1	49	5	184	222
14,4	50	5	235	273
14,4	50	5	280	316
14,3	50	5	332	358
14,3	50	5	375	399
14,3	50	3min17s	397	475

Tabela 26: Ensaio 2 / Ponto de fulgor de PC/PBT.

Material: PC/PBT			Ensaio 2 / Ponto de fulgor = 385 °C	
Temp sala: 21 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 23 °C		Temp T ₂ INICIAL: 22 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,61 g			Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,4	50	5	90	117
14,6	50	5	155	190
14,6	51	5	215	250
14,6	51	5	248	297
14,5	51	5	300	342
14,4	51	5	348	382
14,4	50	4min42s	385	443

Tabela 27: Ensaio 3 / Ponto de fulgor de PC/PBT.

Material: PC/PBT			Ensaio 3 / Ponto de fulgor = 384 °C	
Temp sala: 23 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 24 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 23 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,62 g			Vazão de ar comprimido: 1,65 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
14,6	51	5	113	136
14,5	51	5	174	208
14,5	51	5	232	267
14,4	51	5	264	315
14,5	51	5	320	360
14,5	51	5	369	402
14,5	51	2min13s	384	429

Tabela 28: Ensaio 1 / Ponto de auto-ignição de resina ortoftálica.

Material: Resina ortoftálica			Ensaio 1 / Auto-ignição = 432 °C	
Temp sala: 22 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 26 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 26 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,72 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,1	68	5	96	142
19,8	70	5	193	260
20,2	70	5	288	351
20,2	70	5	390	436
20,0	70	2min51s	432	509

Tabela 29: Ensaio 2 / Ponto de auto-ignição de resina ortoftálica.

Material: Resina ortoftálica			Ensaio 2 / Auto-ignição = 407 °C	
Temp sala: 27 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 132 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 174 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,48 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,1	68	5	219	266
19,9	69	5	316	362
20,0	70	5	407	456
21,3	70	1min17s	407	512

Tabela 30: Ensaio 3 / Ponto de auto-ignição de resina ortoftálica.

Material: Resina ortoftálica			Ensaio 3 / Auto-ignição = 427 °C	
Temp sala: 31 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 129 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 156 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,60 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	70	5	211	254
20,0	69	5	309	355
20,3	70	5	400	448
20,2	70	3min15s	427	550

Tabela 31: Ensaio 1 / Ponto de auto-ignição de nanocompósito.

Material: Nanocompósito			Ensaio 1 / Auto-ignição = 433 °C	
Temp sala: 26 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 25 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 24 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,20 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,2	70	5	102	146
20,4	71	5	201	262
20,5	71	5	303	359
20,3	71	5	404	452
20,4	71	2min41s	433	562

Tabela 32: Ensaio 2 / Ponto de auto-ignição de nanocompósito.

Material: Nanocompósito			Ensaio 2 / Auto-ignição = 429 °C	
Temp sala: 25 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 107 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 133 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 4,00 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	72	5	193	239
20,2	71	5	294	348
20,0	71	5	394	435
20,4	71	3min11s	429	542

Tabela 33: Ensaio 3 / Ponto de auto-ignição de nanocompósito.

Material: Nanocompósito			Ensaio 3 / Auto-ignição = 404 °C	
Temp sala: 26 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 108 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 159 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,70 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,1	70	5	194	266
19,9	70	5	291	369
19,8	70	5	387	456
19,7	70	2min15s	404	508

Tabela 34: Ensaio 1 / Ponto de auto-ignição de PVC (referência).

Material: PVC (referência)			Ensaio 1 / Auto-ignição = 467 °C	
Temp sala: 27 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 103 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 128 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 7,20 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,4	70	5	170	243
20,4	71	5	244	353
20,4	71	5	340	448
20,4	71	4min22s	467	530

Tabela 35: Ensaio 2 / Ponto de auto-ignição de PVC (referência).

Material: PVC (referência)		Ensaio 2 / Auto-ignição = 460 °C		
Temp sala: 32 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 109 °C		Temp T ₂ INICIAL: 148 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 7,02 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,4	69	5	177	288
20,3	71	5	262	383
20,3	71	5	372	463
20,3	71	2min44s	460	549

Tabela 36: Ensaio 3 / Ponto de auto-ignição de PVC (referência).

Material: PVC (referência)		Ensaio 3 / Auto-ignição = 489 °C		
Temp sala: 34 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 162 °C		Temp T ₂ INICIAL: 195 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 7,37 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	71	5	219	316
20,1	71	5	312	417
20,3	71	5	452	514
20,3	71	1min04s	489	557

Tabela 37: Ensaio 1 / Ponto de auto-ignição de PVC (retardante).

Material: PVC (retardante)		Ensaio 1 / Auto-ignição = 491 °C		
Temp sala: 33 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 177 °C		Temp T ₂ INICIAL: 203 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 7,57 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,2	70	5	213	306
20,4	71	5	313	418
20,5	72	5	465	516
20,5	72	53s	491	576

Tabela 38: Ensaio 2 / Ponto de auto-ignição de PVC (retardante).

Material: PVC (retardante)		Ensaio 2 / Auto-ignição = 516 °C		
Temp sala: 24 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 26 °C		Temp T ₂ INICIAL: 26 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 7,37 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,4	70	5	141	186
20,2	70	5	222	299
20,3	70	5	324	395
20,3	71	5	468	488
20,3	71	2min21s	516	587

Tabela 39: Ensaio 3 / Ponto de auto-ignição de PVC (retardante).

Material: PVC (retardante)		Ensaio 3 / Auto-ignição = 510 °C		
Temp sala: 27 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 138 °C		Temp T ₂ INICIAL: 176 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 7,37 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	70	5	208	284
20,4	71	5	288	394
20,3	71	5	439	491
20,6	73	2min51s	510	572

Tabela 40: Ensaio 1 / Ponto de auto-ignição de PVC (supressor).

Material: PVC (supressor)		Ensaio 1 / Auto-ignição = 535 °C		
Temp sala: 29 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 177 °C		Temp T ₂ INICIAL: 205 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 9,20 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	70	5	234	305
20,3	71	5	392	407
20,3	71	5	497	507
20,4	71	1min25s	535	546

Tabela 41: Ensaio 2 / Ponto de auto-ignição de PVC (supressor).

Material: PVC (supressor)		Ensaio 2 / Auto-ignição = 513 °C		
Temp sala: 29 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 158 °C		Temp T ₂ INICIAL: 207 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 9,06 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	69	5	203	310
20,4	71	5	307	416
20,5	71	5	462	508
20,5	71	2min10s	513	569

Tabela 42: Ensaio 3 / Ponto de auto-ignição de PVC (supressor).

Material: PVC (supressor)		Ensaio 3 / Auto-ignição = 548 °C		
Temp sala: 24 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 25 °C		Temp T ₂ INICIAL: 25 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 9,05 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,4	70	5	119	149
20,3	70	5	227	278
20,4	71	5	298	382
20,5	71	5	452	472
20,3	70	4min11s	548	570

Tabela 43: Ensaio 1 / Ponto de auto-ignição de PVC (retardante + supressor).

Material: PVC (retardante + supressor)		Ensaio 1 / Auto-ignição = 482 °C		
Temp sala: 26 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 172 °C		Temp T ₂ INICIAL: 225 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 10,14 g		Vazão de ar comprimido: 5 L/min		
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	70	5	202	327
20,4	70	5	356	430
20,4	70	5	482	544

Tabela 44: Ensaio 2 / Ponto de auto-ignição de PVC (retardante + supressor).

Material: PVC (retardante + supressor)			Ensaio 2 / Auto-ignição = 483 °C	
Temp sala: 22 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 126 °C		Temp T ₂ INICIAL: 162 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 10,94 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,4	70	5	213	272
20,5	70	5	272	379
20,4	70	5	434	472
20,3	70	2min30s	483	548

Tabela 45: Ensaio 3 / Ponto de auto-ignição de PVC (retardante + supressor).

Material: PVC (retardante + supressor)			Ensaio 3 / Auto-ignição = 470 °C	
Temp sala: 22 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 200 °C		Temp T ₂ INICIAL: 257 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 11,0 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,2	70	5	244	354
20,3	70	5	400	458
20,5	71	3min52s	470	517

Tabela 46: Ensaio 1 / Ponto de auto-ignição de ABS.

Material: ABS			Ensaio 1 / Auto-ignição = 466 °C	
Temp sala: 24 °C		Temp T _{CP} INICIAL: 89 °C		Temp T ₂ INICIAL: 111 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,56 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,3	70	5	196	231
20,4	70	5	300	343
20,4	70	5	411	433
20,4	70	3min41s	466	550

Tabela 47: Ensaio 2 / Ponto de auto-ignição de ABS.

Material: ABS			Ensaio 2 / Auto-de ignição = 454 °C	
Temp sala: 25 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 43 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 55 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,49 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,4	70	5	149	187
20,4	70	5	248	306
20,4	70	5	362	408
20,4	70	5	454	527

Tabela 48: Ensaio 3 / Ponto de auto-ignição de ABS.

Material: ABS			Ensaio 3 / Auto-ignição = 459 °C	
Temp sala: 29 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 84 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 115 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 3,60 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,4	70	5	197	241
20,4	70	5	298	355
20,4	70	5	416	452
20,4	70	3min22s	459	540

Tabela 49: Ensaio 1 / Ponto de auto-ignição de PC/PBT.

Material: PC/PBT			Ensaio 1 / Auto-ignição = 460 °C	
Temp sala: 28 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 71 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 107 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 5,02 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,5	70	5	190	242
20,4	70	5	291	357
20,5	70	5	385	451
20,4	70	4min35s	460	549

Tabela 50: Ensaio 2 / Ponto de auto-ignição de PC/PBT.

Material: PC/PBT			Ensaio 2 / Auto-ignição = 464 °C	
Temp sala: 27 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 77 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 104 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 5,30 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,5	70	5	177	229
20,5	70	5	262	246
20,5	70	5	382	440
20,5	70	4min38s	464	224

Tabela 51: Ensaio 3 / Ponto de auto-ignição de PC/PBT.

Material: PC/PBT			Ensaio 3 / Auto-ignição = 471 °C	
Temp sala: 21 °C		Temp T _{CP INICIAL} : 23 °C		Temp T _{2 INICIAL} : 24 °C
Massa do corpo-de-prova (cp): 5,01 g			Vazão de ar comprimido: 5 L/min	
Corrente (A)	Tensão (V)	Δt (min)	T _{CP} (°C)	T ₂ (forno) (°C)
20,6	71	5	48	147
20,5	71	5	78	279
20,5	71	5	83	382
20,5	71	5	369	477
20,5	71	3min12s	471	548

Anexo II

Tabela 56: Ensaio de OI – Resina ortoftálica.

Concentração de O ₂ (%)	18	18	19	19	19	20	20	21	21	20	20	21
Tempo (s)	28	38	52	122	91	45	77	>180	>180	62	65	>180
Extensão (mm)	< 2	< 2	< 2	13	6	2	2	45	48	3	5	35
Resposta	O	O	O	O	O	O	O	X	X	O	O	X
Vazão de O ₂ (L/min)	1,55	1,55	1,63	1,63	1,63	1,72	1,72	1,80	1,80	1,72	1,72	1,80
Vazão de N ₂ (L/min)	7,04	7,04	6,96	6,96	6,96	6,87	6,87	6,78	6,78	6,87	6,87	6,78

Tabela 57: Ensaio de OI – Nanocompósito.

Concentração de O ₂ (%)	18	18	17	17	16	16	17	16	16	16
Tempo (s)	>180	>180	>180	>180	71	71	>180	85	106	63
Extensão (mm)	40	40	20	20	2	2	20	< 2	3	3
Resposta	X	X	X	X	O	O	X	O	O	O
Vazão de O ₂ (L/min)	1,55	1,55	1,46	1,46	1,37	1,37	1,46	1,37	1,37	1,37
Vazão de N ₂ (L/min)	7,04	7,04	7,13	7,13	7,21	7,21	7,13	7,21	7,21	7,21

Tabela 58: Ensaio de OI – PVC (referência).

Concentração de O ₂ (%)	43	45	50	55	54	53	52	51	51	52
Tempo (s)	2	11	4	>180	>180	>180	>180	18	141	>180
Extensão (mm)	< 2	< 2	< 2	45	25	35	40	5	20	30
Resposta	O	O	O	X	X	X	X	O	O	X
Vazão de O ₂ (L/min)	3,69	3,86	4,29	4,72	4,64	4,55	4,47	4,38	4,38	4,47
Vazão de N ₂ (L/min)	4,90	4,72	4,29	3,86	3,95	4,04	4,12	4,21	4,21	4,12

Tabela 59: Ensaio de OI – PVC (retardante).

Concentração de O ₂ (%)	45	50	55	60	65	70	69	68	67	66	65	65	66
Tempo (s)	2	2	3	6	72	>180	>180	>180	>180	>180	10	30	>180
Extensão (mm)	< 2	< 2	< 2	< 2	10	50	35	30	25	30	< 2	< 2	30
Resposta	O	O	O	O	O	X	X	X	X	X	O	O	X
Vazão de O ₂ (L/min)	3,86	4,29	4,72	5,15	5,58	6,01	5,93	5,84	5,75	5,67	5,58	5,58	5,67
Vazão de N ₂ (L/min)	4,72	4,29	3,86	3,44	3,01	2,58	2,66	2,75	2,83	2,92	3,01	3,01	2,92

Tabela 60: Ensaio de OI – PVC (supressor).

Concentração de O ₂ (%)	55	60	65	64	63	62	62	63
Tempo (s)	6	17	>180	>180	>180	26	23	>180
Extensão (mm)	< 2	< 2	25	20	30	< 2	< 2	20
Resposta	O	O	X	X	X	O	O	X
Vazão de O ₂ (L/min)	4,72	5,15	5,58	5,50	5,41	5,32	5,32	5,41
Vazão de N ₂ (L/min)	3,86	3,44	3,01	3,09	3,18	3,26	3,26	3,18

Tabela 61: Ensaio de OI – PVC (retardante + supressor).

Concentração de O ₂ (%)	55	60	65	70	69	68	67	66	66	67
Tempo (s)	5	5	33	>180	>180	>180	>180	82	58	>180
Extensão (mm)	< 2	< 2	< 2	40	45	25	30	5	5	25
Resposta	O	O	O	X	X	X	X	O	O	X
Vazão de O ₂ (L/min)	4,72	5,15	5,58	6,01	5,93	5,84	5,75	5,67	5,67	5,75
Vazão de N ₂ (L/min)	3,86	3,44	3,01	2,58	2,66	2,75	2,83	2,92	2,92	2,83

Tabela 62: Ensaio de OI – ABS.

Concentração de O ₂ (%)	18	15	17	17	18
Tempo (s)	180	2	27	32	>180
Extensão (mm)	30	< 2	< 2	< 2	30
Resposta	X	O	O	O	X
Vazão de O ₂ (L/min)	1,55	1,29	1,46	1,46	1,55
Vazão de N ₂ (L/min)	7,04	7,30	7,13	7,13	7,04

Tabela 63: Ensaio de OI – PC/PBT.

Concentração de O ₂ (%)	18	19	20	20	20	20	20	21	21
Tempo (s)	31	53	130	165	162	125	171	>180	>180
Extensão (mm)	< 2	< 2	20	15	25	10	20	30	30
Resposta	O	O	O	O	O	O	O	X	X
Vazão de O ₂ (L/min)	1,55	1,63	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,80	1,80
Vazão de N ₂ (L/min)	7,04	6,96	6,87	6,87	6,87	6,87	6,87	6,78	6,78