



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

SALVELINO APARECIDO NUNES

**INFLUÊNCIA DO USO DE RETARDANTES DE CHAMA
HALOGENADOS E NÃO HALOGENADOS EM POLIOLEFINAS**

**Florianópolis/SC
Fevereiro de 2010**

SALVELINO APARECIDO NUNES

**INFLUÊNCIA DO USO DE RETARDANTES DE CHAMA
HALOGENADOS E NÃO HALOGENADOS EM POLIOLEFINAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araujo
Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Palova Santos Balzer

**Florianópolis/SC
Fevereiro de 2010**

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

N972i Nunes, Salvelino Aparecido

Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas [dissertação] / Salvelino Aparecido Nunes ; orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo. - Florianópolis, SC, 2010.
110 p.: il., graf., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia química. 2. Retardantes de combustão. 3. Poliolefinas. 4. Óxido decabromodifenila. 6. Trióxido de antimônio. I. Araújo, Pedro Henrique Hermes de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU 66.0

SALVELINO APARECIDO NUNES

**INFLUÊNCIA DO USO DE RETARDANTES DE CHAMA
HALOGENADOS E NÃO HALOGENADOS EM POLIOLEFINAS**

Dissertação de mestrado submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Prof. Leonel Teixeira Pinto, Dr
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química

Banca Examinadora:

Prof. Pedro Henrique Hermes de Araujo, Dr.
Orientado

Profa. Palova Santos Balzer, Dra.
Co-orientador

Profa. Claudia Sayer, Dra.

Profa. Janaina Lisi Leite Howarth, Dra.

Aos meus pais José D. Nunes e Eva A. Nunes, a quem devo toda admiração e respeito, exemplos de dignidade, ética e amor ao próximo. Souberam criar harmoniosamente seus nove filhos, apesar das dificuldades, suores, sofrimentos e lágrimas. Com muito alento transformaram tudo isto em amor, compreensão, honra e transmitiram esta herança a seus descendentes.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Senhor do Universo e possuidor dos nossos destinos e sopro da vida.

A minha esposa Natalina M. S. Nunes, companheira em todos os momentos, amiga incondicional e grande incentivadora para meu êxito. Ela que me deu o maior de todos os presentes, meu filho Felipe, que é uma dádiva de Deus.

Ao professor Dr. Pedro H. H. de Araujo e pela orientação e predisposição em ajudar em todos os momentos e em qualquer situação adversa.

A Professora Dra Palova Santos Balzer pela oportunidade e parceria para desenvolver este trabalho na Sociesc.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, seu corpo docente pelo profissionalismo demonstrado.

A todos os professores que colocaram seus conhecimentos a minha disposição e em especial a Dra. Cláudia Sayer que ministrou a disciplina de Processos de Polimerização que foi de grande valia para a composição deste trabalho.

Ao meu irmão e amigo Jair Nunes a quem tenho profundo amor, respeito e admiração.

Aos meus amigos Nieve, Franciane, Gustavo pelas caronas de Joinville/Florianópolis/Joinville e, principalmente, pelas suas boas companhias nas longas viagens. Com a presença de vocês a viagem tornou-se mais agradável.

A dinâmica técnica em laboratório Tâmara e a mestrando Tais pela ajuda nas extrusões, injeções e testes de flamabilidade.

A empresa INCASA S/A, aqui representada pelos engenheiros químicos Adilson Bazzanella e Henri Henschell, pela liberação nas horas de expediente para que eu pudesse cursar esta pós-graduação.

A Sociesc pela doação do polietileno e por disponibilizar os equipamentos para processamento (extrusora, moino, injetora), assim como pela liberação das dependências dos laboratórios de transformação de plásticos (LTP) e caracterização térmica e mecânica dos materiais obtidos.

A Braskem pela doação do polipropileno e do polietileno alta densidade.

RESUMO

A aditivação de retardantes de chamas em polímeros é fundamental para que se possa prevenir a formação de chamas em artigos plásticos proporcionando ao material propriedade para aplicações seletivas nos ramos automobilísticos, aeroespacial, construção civil entre outros. No presente trabalho, a aplicação de retardantes de chamas halogenados, óxido decabromodifenila (DBDPO), e não halogenados, trihidróxido de alumínio (ATH) e trióxido de antimônio (Sb_2O_3), em poliolefinas, polipropileno (PP) e polietileno (PE), foi investigada. O objetivo primordial do estudo foi investigar o efeito da adição de compostos retardantes de chama na flamabilidade e resistência mecânica das matrizes poliméricas. Os compostos poliméricos foram obtidos pelo processo de extrusão seguido da injeção para obtenção dos corpos de prova para ensaios. Para avaliar o efeito das cargas à resistência ao fogo foram usados os ensaios de caracterização térmica (DSC) e teste de queima vertical classificação UL 94. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de tração e flexão. Os resultados mostraram que algumas formulações não inflamaram e apresentaram classificação V-0 (UL94). Observou-se melhoras consideráveis na resistência ao fogo das matrizes aditivadas. Matrizes poliméricas aditivadas com concentrações superiores a 20% apresentaram severas perdas mecânicas de flexão e tração, com valores superiores a 30% quando comparados à poliolefinas puras. Os resultados alcançados sugerem que a utilização de ATH, DBDPO e Sb_2O_3 proporcionam efeitos sinérgicos quando incorporados as poliolefinas. O mesmo efeito foi observado quando usado Sb_2O_3 em conjunto com o DBDPO, que em concentrações inferiores a 10% m/m já possibilitou atingir classificação V-0 (UL94) com perdas mecânicas irrelevantes.

Palavras chaves: Retardantes a chamas. Poliolefinas. Óxido decabromodifenila. Tri hidróxido de alumínio. Trióxido de antimônio.

ABSTRACT

In this work the use of halogenated flame retardants, decabromodiphenyl oxide (DBDPO), and non halogenated flame retardants, aluminium trihydroxide (ATH) and antimony trioxide (Sb_2O_3), on polyolefin, polypropylene (PP) and polyethylene (PE) was investigated. The main objective of this study was to investigate the effect of the flame retardants on flammability and mechanical resistance of the polymeric matrix. The polymeric compounds were obtained through extrusion followed by injection to obtain the specimens. To observe the effect of the flame retardants on flame resistance, thermal characterization tests (DSC) and vertical burning tests (UL94) were performed. The mechanical properties were evaluated through flexural and tensile tests. The results showed that some formulations reached V-0 rated (UL94) classification and the flame resistance was considerably improved. Polymeric compounds with a concentration of flame retardants superior to 20% presented severe mechanical losses with values higher than 30% when compared to pure polyolefin. The results suggest that the usage of ATH, DBDPO and Sb_2O_3 present synergetic effect when incorporated to the polyolefin. The same effect was observed when using DBDPO and Sb_2O_3 , that in concentrations lower than 10% reached V-0 rated (UL94) classification with irrelevant mechanical losses.

Keywords: Flame retardants. Polyolefin. Decabromodiphenyl Oxide. Aluminium trihydroxide. Antimony trioxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1 - Campo de aplicações dos retardantes a chamas.	32
Figura 3. 2 - Representação esquemática dos estágios de combustão... 35	
Figura 3. 3 - Estágios de crescimento do fogo em um compartimento fechado	36
Figura 3. 4 - Campo de aplicações dos retardantes de chamas.	48
Figura 3. 5 - Estrutura química do óxido de decabromodifenila (DBDPO).....	48
Figura 3. 6 - Processo de polimerização do etileno.....	63
Figura 4. 1 - Extrusora monorosca Ciola®.	68
Figura 4. 2 - Moinho Primotécnica®	70
Figura 4. 3 - Injetora Sandreto Micro 650®.....	70
Figura 4. 4 - Corpos de provas injetados na injetora Sandreto.....	72
Figura 4. 5 - Teste da queima vertical segundo a norma UL 94.	73
Figura 5. 1 - Resultados da análise DSC para o PP puro e com diferentes retardantes.....	77
Figura 5. 2 - DSC obtido do PEAD com e sem antichama.	80
Figura 5. 3 - Resultado final do teste de flamabilidade do PP puro.	82
Figura 5. 4 - Ensaio para classificação UL 94 no corpo de prova PP-06	83
Figura 5. 5 - Ensaio para classificação UL 94 nos corpos de prova PP- 20 e PP-21.	84
Figura 5. 6 - Ensaio para classificação UL 94 nos corpos de prova PP- 13.....	85
Figura 5. 7 - Ensaio para classificação UL 94 nos corpos de prova PP- 16.....	86
Figura 5. 8 - Ensaio para classificação UL 94 nos corpos de prova PP- 18 e PP-19.	87
Figura 5. 9 - Resultado da queima dos corpos de prova PP-18 e PP-19 (UL 94).....	87
Figura 5. 10 - Resultado final do teste de flamabilidade do PEAD puro.	88
Figura 5. 11 - Ensaio para classificação UL 94 nos corpos de prova PE- 05.....	89
Figura 5. 12 – Massa específica do polipropileno pelos métodos experimental e teórico.	90

Figura 5. 13 - Determinação da massa específica do polietileno pelos métodos experimental e teórico	92
Figura 5. 14 - Gráfico do Módulo de Flexão vs concentração de antichamas no PP.	94
Figura 5. 15 - Gráfico do Módulo de Flexão vs. concentração de antichamas no PEAD.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 - Temperatura de decomposição de alguns polímeros.....	42
Tabela 4. 1 - Propriedades do polipropileno.....	66
Tabela 4. 2 - Propriedades do PEAD utilizado neste estudo	66
Tabela 4. 3 - Composições experimentais formuladas para o polipropileno.....	68
Tabela 4. 4 - Composições experimentais formuladas para o polietileno.....	69
Tabela 4. 5 - Parâmetros para injeção dos copos de prova de ensaios mecânicos.....	71
Tabela 4. 6 - Critérios de avaliação para o teste de queima vertical UL94	73
Tabela 5. 1 - Resultados obtidos por DSC do PP com e sem antichama.....	78
Tabela 5. 2 - Dados extraídos das curvas de DSC de PEAD puro e misturas.....	79
Tabela 5. 3 – Classificação UL 94 para o polipropileno puro e misturas.....	81
Tabela 5. 4 - Classificação UL 94 para as misturas de polietileno.....	88
Tabela 5. 5 – Massa específica das formulações nas matrizes de polipropileno.....	90
Tabela 5. 6 – Densidade das formulações nas matrizes de polietileno.....	91
Tabela 5. 7 - Propriedades mecânicas das misturas de polipropileno. .	93
Tabela 5. 8 - Propriedades mecânicas das misturas de PEAD sob ensaios de tração.....	95
Tabela 5. 9 - Resultados médios dos ensaios mecânicos das formulações de PP e seus respectivos desvios padrões.....	96
Tabela 5. 10 - Resultados médios dos ensaios mecânicos das formulações de PEAD e seus respectivos desvios padrões.....	97
Tabela 5. 11 - Valores de tempo de indução oxidativa do PP e misturas com antichamas (massa das amostras entre 2,0 e 3,5 mg).....	98
Tabela 5. 12 - Valores de OIT do PEAD e misturas com antichamas..	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

FTIR Fourier	Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de
PA	Poliamida
<i>CONTRAN</i>	Conselho Nacional de Transito
PEAD	Polietileno de alta densidade
ICI	Imperial Chemical Industries
T _c	Temperatura de cristalização
T _m	Temperatura de fusão
TG	Termogravimetria,
T _g	Transição vítrea
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
FR	Retardante a chama
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
UL 94	Norma Underwriters Laboratories
DECA	decabromo de antimônio
ATH	tri-hidróxido de alumínio
DBDPO	óxido de decabromodifenila
ΔH _m	entalpia de fusão
ΔH _c	entalpia de cristalização
γ _c	grau de cristalinidade
OIT	tempo de oxidação induzida

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 JUSTIFICATIVA PARA A PESQUISA	22
1.1.1 Importância Econômica.....	25
1.1.2 Materiais poliméricos aditivados no mercado Brasileiro	28
1.1.3 As exigências legais no Brasil e no mundo.....	29
2 OBJETIVOS	31
2.1 OBJETIVO GERAL	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
3.1 PANORAMA MUNDIAL DA APLICAÇÃO DE COMPOSTOS ANTI CHAMAS	32
3.2 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA E FORMAÇÃO DE FUMAÇA	34
3.2.1 Modo de ação dos retardantes a chama	37
3.2.2 Supressante aplicados em polímeros	37
3.3 REQUISITOS BÁSICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPOSTO ANTICHAMA	38
3.4 TEORIA DO RETARDANTE DE CHAMA.....	39
3.4.1 Mecanismo de ação física.....	40
3.4.2 Mecanismo de ação química	43
3.5 FORMAS DE ADITIVAÇÃO DE RETARDANTES A CHAMA	52
3.6 ESTADO DA ARTE.....	53
3.7 POLIETILENO (PE).....	62
3.7.1 Polietileno de alta densidade (PEAD).....	63
3.7.2 Aplicações	63
3.8 POLIPROPILENO	64
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	66
4.1 MATERIAIS	66
4.2 OBTENÇÃO DAS MISTURAS	67
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES	71
4.3.1 Tempo de Oxidação induzida - OIT	71
4.3.2 Teste de queima (classificação UL 94)	72
4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	74
4.3.4 Caracterização mecânica	75
4.3.5 Determinação da Massa Específica	75

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	77
5.2 FLAMABILIDADE (UL 94).....	81
5.3 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA.....	89
5.4 ENSAIOS MECÂNICOS	92
5.4.1 Ensaio de tração.....	96
5.5 ESTABILIDADE OXIDATIVA DAS MATRIZES (OIT)	98
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	100
REFERÊNCIAS	102

1 INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo a humanidade tem pesquisado, desenvolvido e aplicado novos materiais para fins de engenharia. Dentre estes materiais, os polímeros sintéticos começaram a ser desenvolvidos no início do século XX, sendo que após a 2ª guerra mundial, com o processo de reconstrução da Europa, iniciou-se o "boom" de descobertas de novos polímeros e diversificação de aplicações ao longo do tempo.

Como o emprego dos materiais plásticos tem crescido nos últimos anos em áreas como construção civil, setor automobilístico e aeroespacial, a preocupação com a flamabilidade destes materiais vem sendo foco de estudos. Para tanto, a indústria tem desenvolvido e introduzido nos polímeros vários tipos de retardantes de chama, nas mais diversas formas. Enquanto que os materiais retardantes de chama usados atualmente trouxeram uma significativa redução na flamabilidade de muitos dos polímeros mais usados atualmente, existe ainda espaço para o desenvolvimento e aperfeiçoamento destes materiais (SCHWARCZM, 2005).

O século XXI apresenta tendências aos desenvolvimentos de polímeros recicláveis, biodegradáveis ou aditivações em polímeros já existente visando modificar ou melhorar propriedades químicas, mecânicas ou térmicas. A preocupação com a reciclagem, biodegradabilidade e resistência ao fogo dos polímeros durante a carbonização tornam-se a grande preocupação de autoridades governamentais, organizações não governamentais, agentes de saúde pública e pesquisadores de universidades e de conglomerados industriais.

Embora o emprego de retardantes de chama já tenha se difundido nos mercados europeu e americano há mais de 20 anos, aqui no Brasil é um mercado ainda em desenvolvimento. Pelas crescentes exigências das normas de segurança, em algumas aplicações a inflamabilidade é uma das barreiras de utilização de alguns polímeros (RABELLO, 2000).

Normalmente os polímeros são sensíveis ao aquecimento e propícios para entrar em combustão, quando submetidos a uma fonte de chama. Torná-los mais resistente ao fogo não é uma tarefa fácil, pois exige conhecimento das propriedades químicas, térmicas e moleculares e sinérgicas entre o (s) aditivo (s) antichama e o material polimérico.

Neste trabalho será pesquisado e desenvolvido a aplicação de três agentes antichama, que são hidróxido de alumínio III, óxido de decabromodifenila (DBDPO) e trióxido de antimônio, de diferentes

propriedades químicas, em matrizes de polipropileno e polietileno com o intuito de investigar as propriedades de flamabilidade, de resistência mecânica destes materiais.

A apresentação deste trabalho encontra-se dividida em 7 capítulos. No capítulo 2 são apresentados os principais objetivos do trabalho.

No capítulo 3 está destacado os principais agentes anti chamas empregados em materiais poliméricos, os mecanismos de inibição, a forma de ação. Para finalizar é feito o estudo da arte para enfatizar pesquisas referentes ao assunto, também são apresentados diversas formas e metodologias para avaliação da eficácia dos anti chamas.

No capítulo 4 descreve-se o procedimento experimental utilizado, bem como os equipamentos e aparelhos utilizados.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos por meio dos experimentos, sendo mostrados as misturas assim como os parâmetros de análises obtidos.

Finalmente no capítulo 6 é apresentado as conclusões experimentais e feita uma análise crítica dos resultados encontrados. Na última etapa encontram-se as sugestões para trabalhos futuros e apresenta-se as possibilidades de continuação da pesquisa.

1.1 JUSTIFICATIVA PARA A PESQUISA

O crescente uso de materiais poliméricos, em algumas situações, esta aliado às diversas tragédias devido sua facilidade de entrar em combustão diante do contato como o fogo. Os incidentes envolvendo incêndios em ambientes domésticos ou coletivos têm aumentado em consonância com o aumento do consumo de materiais plásticos em ambientes fechados (GALLO et al., 2001). De acordo com Marosi et al. (2002 apud PAIVA, 2006), o uso de polímeros tem se tornado cada vez mais extensivo, e a subestimada retardância à chama já levou a grandes tragédias em casos de incêndio levando muitas pessoas a mortes. Na Europa e nos Estados Unidos morrem todo ano em torno de 4000 a 5000 pessoas vitimadas de incêndio (ICL, PRODUCTS, 2006).

Os plásticos são materiais orgânicos sintéticos com alta carbonização, e em algumas composições apresentam alta hidrogenização, além disto, são materiais combustíveis. São usados em várias aplicações na construção civil, condutores elétricos, transporte, mineração e outras indústrias, os plásticos contendo retardantes de chama devem estar de acordo com as especificações legais regidos pelas

normas federais e especificações facultativas que são determinadas pelo uso aos quais os plásticos serão aplicados (GACHTER, 1993).

A compatibilidade do retardante de chama com o material plástico é comprovada e controlada com o auxílio de vários testes de flamabilidade que estão disponíveis em várias literaturas (GACHTER, 1993; SANT'ANNA, 2004; SINO, 2003).

Em contraste com a maioria dos aditivos, os retardantes de chama podem prejudicar sensivelmente as propriedades da matriz polimérica. O problema é encontrar um parâmetro de equidade entre o decréscimo em performance do plástico, causado pelo retardante e a melhoria da segurança contra incêndios pretendida. Dificilmente encontra-se algum retardante a chamas que não afete negativamente algumas das propriedades do polímero, alguns retardantes são corrosivos, outros alteram propriedades mecânicas ou químicas e ainda podem interferir na estabilidade da cadeia carbônica (GACHTER, 1993). A compatibilidade entre a temperatura de fusão do polímero e a temperatura de início de decomposição térmica do retardante deve ser tratada com muito cuidado, pois pode reduzir a eficiência do retardante quando estiver em processo de combustão.

Para aproximar da abrangência ideal de propriedades mecânicas, químicas, morfológicas e térmicas, incontáveis formulações de retardantes de chama têm sido desenvolvidas para cada tipo de plástico e para as mais variadas aplicações. São substâncias sinérgicas baseadas em retardantes de chama e aditivos (estabilizantes, lubrificantes, antiestáticos, etc) que podem ser incorporados para melhorar algumas das propriedades do polímero (GACHTER, 1993). Geralmente os retardantes de chama apresentam-se na forma física de pós ou líquidos, o que acaba gerando desperdício durante o manuseio ou contaminação de outros equipamentos e ambiente, além de problemas de homogeneidade do sistema (SINO RETO, 2002).

As leis brasileiras ainda são brandas e não apresentam qualquer exigência quanto à aplicação de matérias que retardam a chama em edificações de grande circulação de pessoas. Com a crescente competitividade do setor de plásticos as próprias empresas estão procurando colocar no mercado produtos mais barato e com menor custo de produção para fazer frente aos concorrentes internacionais. Enquanto não houver leis específicas para o setor em nosso país, o desenvolvimento de novos produtos resistentes ao fogo continuará crescendo a ritmo lento e de acordo com a demanda de mercado (SANT'ANNA, 2004;).

Nos Estados Unidos o consumo de retardantes de chama tem

crescido a uma taxa de 9% ao ano e é um mercado com ampla expansão, na Europa, o cenário também tem demonstrado ótimas perspectivas, assim como no cenário americano. Eles adotam leis que obrigam o uso de plásticos resistentes a chamas e fiscalizam seu cumprimento com eficiência. Os mercados, europeu e americano, são maduros e tradicionais e têm maiores diversidade de aplicações de retardantes, principalmente na construção civil, que produz painéis isolantes acústicos, tetos e pisos para casas (AZEVEDO, 2008; SINO RETO, 2002b; RABELLO, 2000). No Brasil, até o momento, é difícil até mesmo de encontrar dados disponíveis do consumo de agentes antichamas devido a permissividade de nossas leis e o negligência dos órgãos fiscalizadores.

Há alguns anos atrás, os consumidores não compreendiam e não aceitavam pagar um valor monetário mais elevado por plásticos de tecnologia, mas atualmente este pré-conceito tem mudado e o mercado não só demonstra-se informado sobre as benéficas desses materiais (inclui-se agentes antichama, nano compostos, compatibilizantes, corantes, agentes anti-estáticos, agentes fluorescentes, etc.), como visualizam negócios proveitosos com estes, inclusive visando acessar o mercado internacional, muitos mais exigentes por qualidade e certificações normativas (SINO, 2003).

Com a crescente demanda por novos produtos que apresentem características específicas. Têm surgido diversos estudos que visam desenvolver e aplicar estes materiais com as mais diversas finalidades. A demanda por produtos diferenciados tem exigido investimentos em equipamentos que sejam mais eficientes e flexíveis para manufatura destes. Ao mesmo tempo estes equipamentos devem ser fáceis para operação, limpeza e set up para diminuir ao máximo os tempos de ociosidade. Os lotes solicitados são cada vez menores e de composições diversificadas. Para atender esta nova ordem econômica, as empresas precisam ser dinâmicas tanto nos processos como nas trocas de ferramentas (JARDIM, 2005).

Schwarzczm (2005) listou referências sobre retardantes de chama e sistemas de retardantes a fumaça para polímeros tais como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliéster (PET), policloreto de vinila (PVC), entre outros. Os sistemas são compostos por trióxido de antimônio (Sb_2O_3) e um ou mais compostos a partir do grupo borato de sódio ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), borato de lítio ($Li_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), borato de zinco ($ZnB_4O_7 \cdot 10H_2O$), borato de amônia ($(NH_4)B_4O_7 \cdot 10H_2O$), óxido de chumbo (PbO), etc. Os compostos orgânicos em forma de pó são misturados e, então, aquecidos até a fusão. O material vitrificado é

pulverizado e incorporado no polímero de forma convencional.

1.1.1 Importância Econômica

O consumo de aditivos antichama tem sido tímido, isto se deve ao elevado custo para aditivação de polímeros com compostos anti chama, devido as perdas de processos ou erros de formulações. Entretanto, a demanda vem aumentando nos últimos anos devido as novas leis e normas regulamentares de segurança contra incêndio que permitem uma melhor fiscalização e controle quanto ao uso de polímeros em linhas automotivas, eletro & eletrônicos e nas construções civis. Isto vem ocorrendo, principalmente, nos países europeus e Estados Unidos, novos nichos que mercado que desejam produtos elaborados para fins específicos como, cabines de aeronaves, painéis de veículos, construções de prédios, transportes e no campo eletrônico (GALLO et al., 2001; SINO RETO, 2002)

De acordo com novos estudos elaborados pelo grupo Freedonia¹ (2008), a demanda global de retardantes, os ganhos serão impulsionado pelo aumento do consumo de retardantes nos países em desenvolvimento (Brasil, Rússia, México, China, entre outros), como estas nações começaram a adotar normas mais rigorosas quanto à utilização de materiais plásticos inflamáveis. Além disto, tem surgido no mercado retardantes de chamas mais elaborados e com propriedades diversas para atender a uma ampla gama de aplicação, e espera-se uma aceleração no consumo nos Estados Unidos e Oeste europeu.

No oriente médio e Europa é esperado um crescimento moderado em comparação ao continente asiático, pois o mercado europeu já é desenvolvido e maduro, com leis específicas e normas para o uso de polímeros em determinadas aplicações. A pesquisa realizada pelo Freedonia (2008) prevê que a demanda na América do Norte será em torno de 618 bilhões de toneladas em 2011, com taxa anual de crescimento de 3.2% comparado com 1.2% no período de 2001-2006. A previsão, na Europa Ocidental, é que o mercado cresça a uma taxa de 2.2% (1.5% no período de 2001-2006), chegando a 515 milhões de toneladas em 2011.

De acordo com estudo realizado por Freedonia (2008), dentre os mercados de retardantes o de aplicações em construções continuaram a

¹ Empresa especializada em estudos de mercado e previsões, tendências da indústria e perfis de empresas por nicho de mercado.

ser um dos principais destinos até 2011, correspondendo a um quarto do total da demanda. Os avanços tecnológicos e de processos serão mais evidenciados pela criação de leis mais estritas em todo o mundo, especialmente em construções não habitacional. Entretanto, as aplicações de retardantes de chama no campo de eletro e eletrônico, que representou 21% do consumo em 2006, espera-se que a demanda cresça rapidamente nos próximos anos, em parte devido a crescente exigência por materiais de melhor desempenho, mais resistentes a temperaturas elevadas (SINO RETO, 2002b).

No Brasil o mercado é insipiente, Diversos fatores contribuem para que o consumo nacional de retardantes seja baixo, estimado ao redor de 2 mil t/ano, englobando todos os tipos de retardantes utilizadas no país. Enquanto que no mercado americano o volume total de não halogenados consumidos chega à casa de 100 mil t/ano (SANT'ANNA, 2004 ; AZEVEDO, 2008)

A partir do momento que os legisladores brasileiros tomarem consciência da necessidade de prevenção e o valor monetário causado pelas perdas em incêndios, passaram a elaborar leis e normas que regulamentem e determinem a utilização de aditivos antichama que inibam ou retardem a queima dos materiais poliméricos empregados na indústria automotiva, aeronáutica, construção civil, linhas brancas e eletro&eletrônica. Assim as indústrias nacionais poderão investir em novos produtos e adequação de processos para fornecer produtos antichamas para as mais diversas aplicações.

Existem várias famílias de aditivos disponíveis no mercado (ver item 0). Cada uma dessas linhas tem características próprias. Os retardantes à chama mais antigos são os compostos halogenados à base de cloro ou bromo, quase sempre enriquecidos com trióxido de antimônio. Os halogenados apresentam excelente desempenho contra a propagação de chamas e têm fórmulas adaptáveis a quase todos os polímeros (SANT'ANNA, 2004).

Alguns compostos halogenados são particularmente efetivos como retardantes de chama, porém existem diversas restrições ao seu uso por riscos ambientais e também à saúde humana. Eles têm em suas fórmulas componentes poluentes, além de, em casos de incêndios produzirem grande quantidade de fumaça e gases tóxicos [!] (SANT'ANNA, 2004; RAMIS, 2007). Na china, os retardantes de chama bromados continuam dominando o mercado, apesar de serem desfavoráveis ao meio ambiente, mas o país esta rapidamente movendo-se no sentido de substituir este produto por outros que causem menos impactos e a demanda por outros retardantes esta em franco crescimento

(FREEDONIA, 2008).

A alumina trihidratada apresentou o maior emprego, em volume, a partir de 2006, correspondente a um terço da procura mundial. No entanto, o maior crescimento está previsto para os compostos fosforados e outros produtos, incluindo hidróxido de magnésio, devido ao seu perfil menos tóxico para o meio ambiente e saúde. Como resultado de preocupações sobre os potenciais efeitos nocivos ao meio ambiente e a saúde humana causados por retardadores de chama halogenados, a escala de produção de retardantes bromados vem aumentando sob a vigilância de governantes de países mais desenvolvidos, que têm legislações mais restritas quanto a finalidade de uso de retardadores de chamas (FREEDONIA, 2008). Por este motivo muitas indústrias vêm desenvolvendo pesquisas com o intuito de substituir, voluntariamente, compostos químicos potencialmente tóxicos por outros mais amenos, que causem menor impacto ambiental e menos agressivo a saúde. Entretanto, a procura por retardantes de chama bromados continua aumentando moderadamente devido ao seu baixo custo, alto desempenho e causarem pouca ou nenhuma interferência nas características mecânicas da matriz polimérica (JUHASZ et al., 2007)

Na última década, com a pressão dos ecologistas e por questões de segurança, se popularizaram na Europa e Estados Unidos as famílias de retardantes não halogenados, como os derivados de fósforo, cargas inorgânicas ou melaninas, entre outros, que geram menos fumaça e não produzem gases tóxicos. Mas essa nova geração de retardantes também apresenta alguns problemas de uso. Dependendo do material plástico usado, para atingir V-0 exige dosagens maiores de aditivo antichamas, o que, as vezes, resulta em alteração nas propriedades mecânicas e morfológicas dos polímeros, como por exemplo, redução da ductilidade, alteração nas propriedades físicas e químicas, alteração da cor do polímero. Além destas mudanças relatadas, pode ocorrer elevação dos custos de processamento, tornando o produto inviável economicamente para o consumidor, mesmo que este tenha campo de aplicação.

Segundo o European Chemicals Bureau (2007), citado por Kemmlein et al. (2008), no relatório IBC sobre o decabromo-BDE, foram identificados 27 potenciais substitutos para este produto potencialmente tóxico, os quais 16 eram halogenados e 11 eram não-halogenados, três delas são também substâncias prioritárias (TBBP-A, MCCP (cadeias de comprimento médio de parafinas cloradas), HBCD) que estão atualmente contidos na avaliação de risco da UE. Outros produtos antichama estão sendo avaliados sobre o potencial tóxico e risco a saúde humana, mas os dados ainda não estão completos e não

foram disponibilizados até o presente momento.

De acordo com um estudo de mercado feito pela Freedonia group (2008) o mercado norte-americano de aditivos antichama foi de aproximadamente 450.000 ton. no ano de 2000, deverá crescer aproximadamente 3,7% ao ano, atingindo, então, 540.000 ton. e um faturamento correspondente de 1,2 bilhões de dólares em 2012. Os maiores faturamentos deverão se originar dos aditivos antichama à base de bromo e fósforo, bem como hidróxido de magnésio, este por sua vez não apresenta toxidez e causa menor impacto ambiental (RAMAZANI, 2007).

1.1.2 Materiais poliméricos aditivados no mercado Brasileiro

No Brasil há uma mudança de atitude gradativamente dos benefícios com aplicação de agentes antichama em materiais plásticos. Mas esta mudança de atitude é muito recente, sendo que a maioria dos aditivos que são empregados nos produtos desenvolvidos por empresas americanas ou européias que têm suas filiais instaladas no Brasil. Nos últimos anos tem havido um movimento que vem ganhando força para produtos desenvolvidos com processos e técnicas nacionais para oferecer ao mercado brasileiro, as empresas crêem em uma mudança cultural e esperam que os consumidores comecem a tomar atitudes preventivas a incêndios e que tenham consciência desta necessidade (AZEVEDO, 2008). A gama de produtos disponíveis no mercado brasileiro era quase inexistente até início do ano 2000, a necessidade de competir com padrões e produtos internacionais, obrigou as indústrias nacionais exportadoras a procurar desenvolver um portfólio de aditivos para uma gama diversificada de aplicações em polímeros.

A legislação brasileira tem sido falha ao ignorar a regulamentação do uso de materiais plásticos na construção civil, automobilística, moveleiro, entre muitos outros ramos. Quando forem elaboradas leis específicas obrigando a utilização de agentes antichama, que estabeleça critérios normativos adotados internacionalmente para o desenvolvimento e produção de materiais poliméricos tecnológicos que inibam ou suspendam a formação de chamas ou fumaça, eliminem o potencial tóxico dos materiais empregados na construção de moveis, interiores de carros ou prédios.

Rabelo (2000) faz uma citação interessante, conforme segue: “na indústria automobilística a exigência para a velocidade máxima de propagação do fogo nos revestimentos internos é de 80 mm/min. nos

países desenvolvidos; esta exigência no Brasil, segundo norma estabelecida pelo CONTRAN, é de 250 mm/min. e ainda desobriga ônibus e caminhões”. Como se vê, nossas leis são, praticamente, omissas com relação a segurança em caso de incêndios e as que estabelecem alguns critérios estão obsoletas.

As composições mais corriqueiras no mercado brasileiro das resinas de engenharia ainda são as baseadas nas poliamidas que são aplicadas no ramo mecânico, eletrônico, têxtil, entre outros. A adição de cargas e aditivos em polipropileno e poliestireno ainda é tímida no Brasil, mas com expansão acentuada nos últimos anos por ser uma opção barata, apresentar características mais dúcteis do que os metais e menor custo de processamento (SANT’ANNA, 2004).

Nos últimos anos a diretriz mundial tem sido a pesquisa de produtos que não contenham metais halogenados os quais apresentam potencial tóxico quando entram em combustão, sendo também prejudiciais a fauna e flora. Visando atender leis ambientais, de segurança e saúde humana o uso de produtos como hidróxido de alumínio, óxido de magnésio tem ganhado destaque no cenário global. Um dos obstáculos mais relevantes para a expansão do uso de compostos não halogenados tem sido a grande quantidade de aditivo que deve ser incorporado ao polímero para atingir o resultado esperado (V-0), resultando em alteração em algumas propriedades do polímero que recebe a carga (TROITZSCH, 2004).

1.1.3 As exigências legais no Brasil e no mundo

No ano de 2003 o estado de São Paulo promulgou algumas leis específicas para o setor que prevê a adoção de materiais com retardantes em edificações previstas para grande acúmulo ou circulação de pessoas, apesar de ser inexpressiva já é uma iniciativa louvável, mas as leis precisam ser mais abrangentes e estar em consonância com as leis internacionais (SANT’ANNA, 2004).

Se comparar o Brasil com os países da Comunidade Européia e Estados Unidos, as leis brasileiras estão em fase embrionária, sem qualquer legislação federal que regulamente e normatize a utilização de polímeros em ambientes fechados em caso de incêndio, permitindo que as pessoas tenham tempo de sair do local em segurança (PUBRASIL, 2007)

O mercado brasileiro tem vislumbrado as vantagens de produzir plásticos aditivados com antichamas objetivando reduzir a velocidade da

queima ou tornar o material auto-extinguível. Dentre os benefícios oferecidos por estes materiais estão a alta resistência ao fogo aliado com a baixa velocidade de queima, este é um mercado em crescimento, praticamente sem entrantes e com potencial gigantes (SINO, 2003).

Kemmler et al. (2008 apud COUNCIL DIRECTIVE 67/548/EEC, 1967, tradução nossa) descreve que a União Européia em dezembro de 1981 já havia elaborado normas para comercialização de substâncias perigosas distinguindo entre as substâncias existentes (substâncias em circulação anterior a 1981) e novas substâncias (substâncias introduzidas após setembro de 1981). De acordo com a diretiva 67/548/EEC, novas substâncias deve ser testadas e seus riscos para saúde humana e meio ambiente devem ser avaliados antes da comercialização, em quantidades acima de 10 kg/ano. Testes mais detalhados sobre os efeitos crônicos devem ser fornecidos caso seja aumentado o volume de produção, além dos 10 kg mencionados anteriormente.

Segundo Kemmler et al. (2008 apud COUNCIL DIRECTIVE 76/769/EEC., 1976, tradução nossa) a comunidade européia estabeleceu em 1993 a regulamentação 793/93 que estabelece o quadro para avaliação e controle de riscos das substâncias existentes, que corresponde a mais de 99% do volume total de todas as substâncias atualmente comercializadas dentro da união européia. Aproximadamente 140 das substâncias existentes foram identificadas como substâncias prioritárias entre 1993 e 2004 e deveria estar sujeito a avaliação global de riscos e estariam sob observação pelas autoridades dos Estados-Membros. O processo de avaliação de risco é, geralmente, muito lento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento do anti chama, orgânico e inorgânico, incorporado em matrizes de polipropileno (PP) e polietileno (PEAD).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com base no objetivo geral serão utilizados os objetivos específicos citados a seguir para realização deste trabalho.

- Avaliar o comportamento térmico e processabilidade da matriz poliolefínica;
- Investigar as propriedades mecânicas dos compostos de polipropileno e polietileno através do emprego de DSC, OIT e ensaios de tração e flexão;
- Averiguar a homogeneidade das misturas em diferentes concentrações;
- Caracterizar a classificação de flamabilidade da mistura por teste UL 94;
- Avaliar a eficiência dos compostos halogenados e não halogenados utilizados como agentes antichama;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PANORAMA MUNDIAL DA APLICAÇÃO DE COMPOSTOS ANTICHAMAS

De acordo com o gráfico da Figura 3. 1 pode-se constatar que a gama de segmentos de mercado para aplicação de compostos antichama é eclético, vai desde eletroeletrônico em recobrimento de cabos e fios até aplicações em artigos de recobrimento de paredes para isolantes acústicos. Observa-se grande aplicação de agente antichama em polímeros na construção civil, também são empregadas em isolamentos de fios e cabos, instalações telefônicas, gabinetes de televisão e computadores, partes internas de automóveis e aeronaves, tanques de combustíveis e de armazenamento, coberturas de telhados, janelas, móveis, carpetes entre outras (RABELLO, 2000).

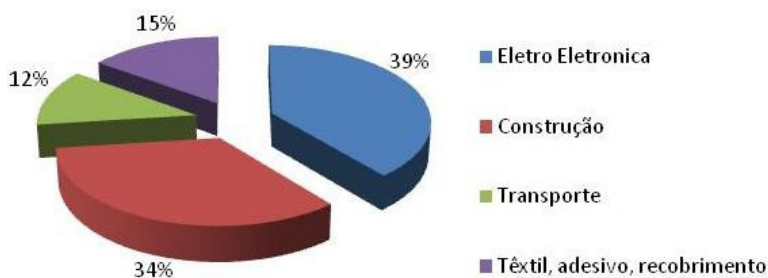


Figura 3. 1 - Campo de aplicações dos retardantes a chamas.

Fonte: (ICL, 2006)

A maioria das aplicações de agentes antichamas em materiais plásticos está concentrada em peças para construção civil, transporte, automobilísticas, têxteis, aeronáutica, moveleira e em indústrias de eletro e eletrônicos, é possível encontrar aplicações em minas, mobílias, carpete, pisos de forrações e cortinas.

Uma das principais aplicações de termoplásticos dotados de antichama esta na construção civil, empregado em isolante térmico para paredes, cobertura de forros e tetos, revestimentos de pavimentos, aplicação em divisórias, tubos, revestimentos de cabos condutores de eletricidade e recobrimentos de exteriores.

Os plásticos antichamas são usados em peças para motores de

veiculares, assim como em revestimento de painéis de carros e ônibus, bondes, assentos de trens e metrô, cabine de aviões e navios. Na maioria das vezes têm que atender normas legais específica para cada setor industrial, além de cumprir determinadas leis nacionais e internacionais para materiais inflamáveis. Além das aplicações já mencionadas os termoplásticos antichamas também podem ser usados em fios de isolamento.

Em eletrônicos e elétricos o uso final envolve cabines para equipamentos elétricos assim como aparelhos de TV, equipamentos de áudio, máquinas para empresas, equipamentos domésticos, caixas de interruptores, conectores e *plugs*. Outras aplicações são em fios de isolamentos e cabos.

Em eletrônicos, são aplicados em placas de circuito impresso e em sistema de encapsulamento resinado é a mais importante aplicação para a formulação de retardante de chama em plásticos.

Os polímeros orgânicos originados da incorporação de retardantes à chama, são aplicados como materiais de vedação, isolante acústico ou de calor, espuma de bordo em aeronaves e similares, correias transportadoras, uma combinação única de retardadores a chama que produz um sistema de polímeros superiores aos sistemas poliméricos convencionais que não contenham retardadores em sua composição (GALLO et al., 2001).

A flamabilidade de qualquer polímero pode ser reduzida ou extinta, seja através da aplicação de uma camada isolante para evitar o contato da resina com o oxigênio do ar ou pode ser reduzida pela incorporação física, na matriz, de compostos retardadores de chama, a introdução ocorre, geralmente, no decorrer do processamento de extrusão ou injeção do polímero. Dentre tais, está processamento de policloreto de vinilo (PVC), nitrato de celulose, borrachas cloradas, borrachas nitrílicas e borrachas de estireno-butadieno. Os polímeros do tipo espumas são usados como isolantes de interiores, paredes isolantes para câmaras de refrigeração e portas isolantes. Os polímeros do tipo não-espumas estão incluídos em materiais laminados entre outros produtos sólidos, especialmente aquelas associadas a aplicações nas linhas de eletricidade e eletrônico (SCHWARCZM, 2005).

De acordo com Nachtigall et. al (2003), citado por Ramis (2007), a inflamabilidade de um polímero pode ser reduzida através da adição de agentes retardantes de chama. Como por exemplo, o hidróxido de alumínio hidratado (ATH), trióxido de antimônio (Sb_2O_3), hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$, boratos e halogenados em geral de fórmula geral RX, onde R é um radical orgânicos e X um halogênio (GALLO et al., 2001).

Segundo Nachtigall et al (2003), citado por Ramis (2007), A utilização de ATH retarda os processos de combustão e inibe significativamente a emissão de fumaça. Entretanto, a adição de grandes quantidades de ATH é necessária para atingir os padrões de inflamabilidade determinados pelas normas internacionais.

A alumina é usada na maioria das vezes em formulações para materiais plásticos de temperaturas de fusão entre 190 e 220°C. Pois a temperatura de degradação do ATH é de 220°C, temperaturas superiores provocam a degradação do antichamas. Para obter bons resultados antichamas, são necessárias grandes quantidades de ATH (BRYDSON, 2000)

Retardantes a chama inorgânicos, como borato de zinco e hidróxido de magnésio podem ser usados para temperaturas fusão superiores a 200°C. Entretanto apresentam custos muito superiores ao ATH (BRYDSON, 2000) ; (RABELLO, 2000).

Retardantes a chamas bromados orgânicos são muito versáteis e são utilizados para a maioria dos termoplásticos. Eles são mais eficientes em comparação aos retardantes clorados, permitindo o uso em concentrações reduzidas, resultando em poucas alterações em algumas propriedades mecânicas do polímero.

3.2 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA E FORMAÇÃO DE FUMAÇA

O triângulo do fogo é formado pelo calor, combustível e oxigênio. Quando se remove um dos três componentes do fogo a chama se extingue, e é justamente um ou mais desta trindade que os retardantes de chama atuam. É possível que o retardante de chama atue sobre o calor, através da liberação de água durante o processo de combustão diluindo os gases inflamáveis, assim como é possível que o efeito seja por meio da formação de uma camada carbonizada sobre a superfície polimérica tendo a função de isolar o material polimérico, evitando o contato do oxigênio com a superfície do substrato, o retardante também pode reagir com um dos combustíveis do fogo formando compostos incombustíveis resultando na extinção do fogo (RABELLO, 2000; BRYDSON, 2000).

A combustão é uma sucessão complexa de processos físicos e químicos em que as substâncias reagem com o oxigênio atmosférico liberando calor e formando produtos como água, CO e CO₂. O processo de combustão envolve basicamente quatro estágios conforme a Figura 3. 2.

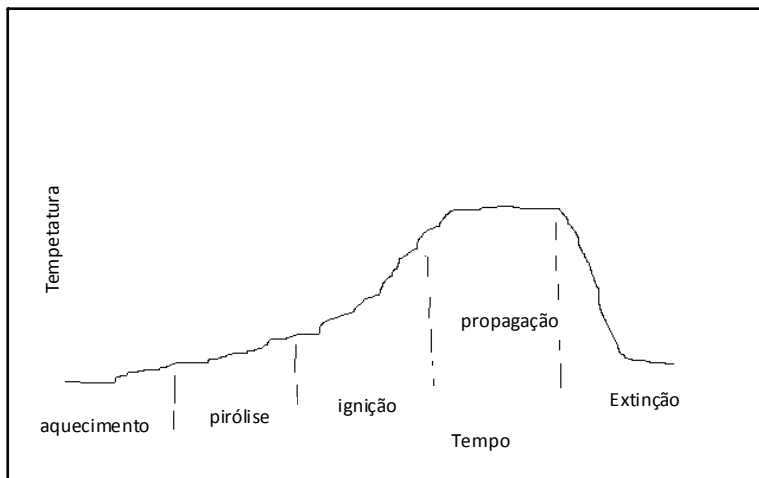


Figura 3. 2- Representação esquemática dos estágios de combustão.

Fonte (RABELLO, 2000)

Durante a queima de um substrato polimérico ocorre a liberação de fumaça e/ou vapores que contêm vários elementos químicos inflamáveis que, na maioria das vezes, ocorre liberação simultânea de gases potencialmente tóxicos que podem ser prejudiciais aos seres vivos que estejam no raio de ação da fumaça ou que adentrem a área de influência dos potenciais agentes danosos. A quantidade de fumaça liberada dependerá de inúmeros fatores, como por exemplo, fonte de ignição, disponibilidade de oxigênio no ar e a constituição e propriedades do material combustível (BRYDSON, 2000)

A preocupação com a utilização de compostos em ambientes fechados, como gabinetes de aeronaves, compartimentos de navios ou composições de trens, ou prédios de circulação de pessoas, é o confinamento de calor, gases tóxicos e de fumaça nestes ambientes. O que acaba aumentando seriamente as chances de incêndio. É de extrema relevância avaliar o desenvolvimento de incêndio em ambiente fechados. A temperatura varia com o tempo em um incêndio em compartimentos fechados, conforme mostrado na Figura 3. 3. Segundo Mouritz, et al (2000), o processo de queima passa por quatro etapas, a saber:

- **Ignição:** Este é o ponto quando a fonte de combustível entra em ignição e mantém a combustão.
- **Crescimento:** O crescimento inicial de um incêndio depende principalmente do próprio combustível, com pouco ou

nenhuma influência dos materiais combustíveis no interior do compartimento. O fogo vai crescer e a temperatura do compartimento continuará a aumentar se o combustível for o suficiente e o oxigênio esta disponível. Muitas vezes, é nessa fase que os materiais compósitos expostos à chama entrarão em combustão quando a temperatura for superior a 350-500oC.

- Flashover: Isso ocorre quando o fogo está totalmente desenvolvido e todos os itens combustíveis, do compartimento (incluindo os materiais compósitos) estão envolvidos no incêndio. Flashover, geralmente, ocorre quando a temperatura média do gás na parte superior da sala excede cerca de 600oC.
- Completo desenvolvimento do fogo: este estágio ocorre quando a taxa de calor liberado e a temperatura do fogo são altas. A temperatura máxima de pico típico pode chegar a 900-1000oC, embora em alguns casos pode chegar a 1200oC.
- Decaimento: A fase final ocorre quando o combustível e os materiais combustíveis tornam-se insuficientes para a queima, fazendo com que a temperatura do compartimento passe a cair. Obviamente, a decadência também pode ser causada por sistemas de supressão de fogo, tema que será abordado posteriormente.

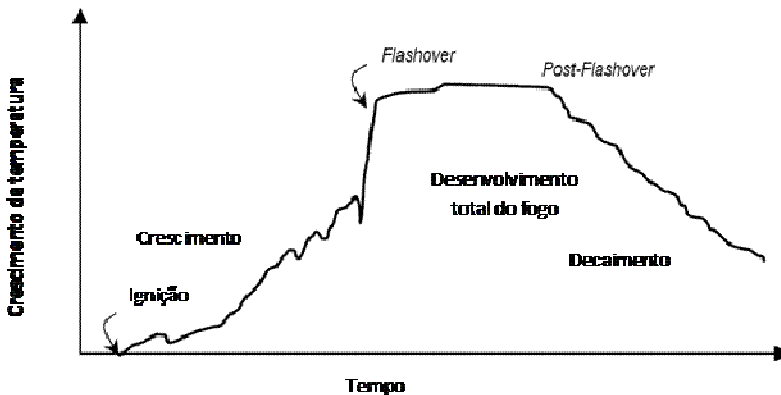


Figura 3. 3 - Estágios de crescimento do fogo em um compartimento fechado
Fonte: (MOURITZ et al., 2000!)

O efeito causado pelo contato do receptor com a fumaça pode

variar em uma ampla escala desde irritação aos olhos e trato respiratório com sintomas de coriza, náuseas, falta de ar e em altas concentrações de fumaça, pode ocorrer até a morte do ser vivo (RABELLO, 2000).

Com o uso de compostos supressantes ocasiona a redução significativa na formação de fumaça, dependendo da condição da chama latente ou condições correlacionadas a insalubridade tende a diminuir proporcionalmente a quantidade de supressante usado (GACHTER, 1993).

3.2.1 Modo de ação dos retardantes a chama

Assim como os retardantes de chama, os supressantes de fumaça podem agir por meios físicos ou químicos na fase condensada. Normalmente eles agem fisicamente, isto é por meio de formação de camada vítrea ou espuma intumescente ou ainda por adição de agentes inertes, assim ocorre a limitação de formação de produtos de pirólise e, conseqüentemente, a redução do montante de fumaça. A redução de emissão de fumaça também pode ser reduzida por intermédios químicos, principalmente através da oxidação de hidrocarbonetos aromáticos com fuligem ou precursores da própria fuligem. Assim, certos compostos, como ferrocianeto causam oxidação da fase condensada tornando visível na forma incandescente (GACHTER, 1993).

3.2.2 Supressante aplicados em polímeros

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de reduzir a formação de fumaça durante a degradação térmica de alguns polímeros. Certos plásticos têm forte tendência em gerar fumaça durante a combustão, tais como PVC, poliestireno, poliuretano e alguns poliésteres insaturados (GACHTER, 1993).

Com o advento de leis cada vez mais exigentes faz-se necessário o desenvolvimento de materiais cada vez mais resistentes a degradação e que apresentem menores índices de toxicidade. Em muitos casos, isto só pode ser conseguido pela incorporação de cargas antichama aos polímeros. Entretanto, com a adição do agente para interrupção ou retardo do mecanismo que desencadeia a reação, quase sempre contribui para o aumento do nível de fumaça uma vez que eles suprimem as reações de oxidação que ocorrem durante a combustão e promove a formação de fuligem (BRYDSON, 2000, p. 149).

A adição de supressante de fumaça os quais são quimicamente ativos em fase gasosa promove a reação de oxidação e interfere levemente com o efeito do retardante de chama. Desta forma o supressante a fumaça age em direção oposta ao retardante de chama por ativação do processo de combustão. Para resolver este dilema pode-se recorrer as ações físicas dos agentes anti-fumaça os quais funcionam simultaneamente com o retardantes de chama. Porém, eles sofrem a desvantagem da diminuição de sua eficácia (RABELLO, 2000)

Até o momento poucos trabalhos científicos apresentam estudos com agentes capazes de inibir a formação de fumaça. É um campo ainda inexplorado por pesquisadores, mas tem um grande potencial a ser desenvolvido e investigado minuciosamente a fim de desenvolver agentes estratégicos para ambientes fechados onde a fumaça seja um dos grandes obstáculos para evacuação do local.

3.3 REQUISITOS BÁSICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPOSTO ANTICHAMA

Para que um composto seja denominado antichama deve atender a alguns requisitos legais de níveis de segurança para que o mesmo possa ser incorporado a um material polimérico. Logicamente para que a incorporação seja aceita é necessário que satisfaça a requisitos econômicos para o investidor e também para o potencial cliente.

O desempenho do retardante a chama depende fortemente da natureza e da origem do antichama e da interação com o polímero receptor, em especial do mecanismo de decomposição. Além disto pode haver sinergia entre a carga e o polímero, resultando em interferência no mecanismo de ação (LE BRAS et al., 2005).

A seguir lista-se uma série de exigências relevantes que podem dizer se a mistura formulada resultou em sucesso ou fracasso, conforme segue (RABELO, 2000, p 119):

- a) fornecer um efeito durável com pequenas quantidades adicionadas;
- b) incorporação fácil;
- c) não ter efeitos corrosivos nos equipamentos de mistura e processamento. A temperatura adequada é essencial no processamento de polímeros com estes aditivos;
- d) não apresentar características de migração;

- e) não alterar a estabilidade do polímero;
- f) não apresentar toxicidade e gerar pouca fumaça.

Para atender a alguns dos requisitos acima, na maioria das vezes, é extremamente árduo e exige que o pesquisador detenha um conhecimento minucioso das características físicas, químicas e térmicas dos compostos envolvidos, são necessários inúmeros experimentos e variações de composições para se chegar à proporção ideal. Para conseguir equacionar estes parâmetros é comum a utilização de combinações de retardantes com características diferentes. Como por exemplo, combinações de halogenados e não halogenados, orgânicos e inorgânicos, ou ainda, a mixagem de retardantes que agem tanto na fase sólida assim como na fase gasosa, dando a matriz características aditivas ou combinativas.

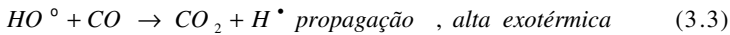
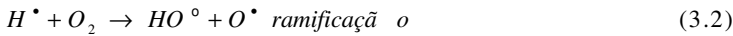
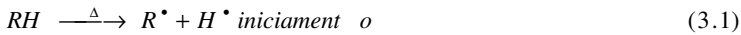
O foco de qualquer pesquisa deve ser o uso final do produto, dependendo da aplicação a qual será dado ao polímero. Pode haver melhora significativa em algumas características, assim como pode ocorrer perdas em algumas características elementares, por outro lado pode ocorrer compensação em outras características, por exemplo, maior tempo de fuga em caso de combustão, menor geração de calor durante a queima, redução na liberação de agentes tóxicos, inibição ao gotejamento, etc.

3.4 TEORIA DO RETARDANTE DE CHAMA

Combustível é definido como uma sucessão de processos químicos e físicos através do qual, substâncias de alto potencial de calor específico em reações com oxigênio e com a emissão de luz e calor transformando-se em produtos com menos energéticos; água, dióxido de carbono, monóxido de carbono. Com o fornecimento de energia a taxa da temperatura aumenta, dependendo do material e do calor específico, densidade, condutividade térmica, calor latente e o calor de evaporação (GACHTER, 1993).

A combustão é iniciada por aquecimento de um material plástico no ponto de decomposição. Numerosos combustíveis são formados a partir da decomposição, como por exemplo; hidroxi carbonos, hidrogênio e monóxido de carbono. Estes gases de pirólise são misturados com o oxigênio do ar e atingi o limite de ignição e passa o combustível a alta ignição (GACHTER, 1993; GALLO et al., 2001).

A reação dos gases do combustível com o oxigênio do ar é uma reação exotérmica, a qual fornece energia a um dado patamar, por consequência ultrapassa os endotérmicos da reação de pirólise e inicia a propagação da chama. A reação que ocorre pode ser descrita de uma forma bem simplificada, geralmente obedecendo as seguintes etapas de reação:



A incorporação de um retardante de chamas ao meio composto poderia inibir ou mesmo suspender o processo de combustão. Dependendo da sua natureza do material, o retardante pode atuar quimicamente e/ou fisicamente no polímero, em qualquer uma das fases: no estado sólido; líquido e; gasoso. O agente antichama interfere na combustão durante um estágio particular do processo de queima. Isto é, pode atuar durante o aquecimento, decomposição, ignição, na combustão ou propagação das chamas (GALLO et al., 2001, p 166).

3.4.1 Mecanismo de ação física

Há diversos caminhos nos quais o processo de combustão pode ser retardado ou extinguido exclusivamente por ação física, sendo elas por refrigeração (processo endotérmico, em que inicia por aditivos que esfriam o substrato para uma temperatura abaixo da requerida para a sustentação do processo de combustão, tendo como exemplo o Hidróxido de alumínio (tri hidratado) ou hidróxido de magnésio); por formação de camada protetora (*coating*) (em que a camada do combustível condensado pode ser protegida da fase gasosa pela formação de uma crosta sólida ou camadas gasosas protetoras criando uma barreira física entre o oxigênio e o comburente. A fase condensada é, por conseguinte resfriada e pequenas porções de gases da pirólise são envolvidas formando micro bolhas de gases, o oxigênio necessário para o processo de combustão é excluído e a transferência de calor é impedida. Exemplo: compostos halogenados fosforados). O outro mecanismo é por diluição no qual a incorporação de substâncias inertes

denominado por muitos como, cargas ou *fillers* e aditivos os quais envolve gases inertes em decomposição, dilui o combustível no sólido e incide na redução de comburente nas fases gasosa para que o limite inferior de ignição da mistura gasosa não seja excedido. Exemplo: aplicação de hidróxido de alumínio ou a incorporação de bentonita ao sistema.

3.4.1.1 Retardantes de chama inorgânicos

Poucos compostos inorgânicos são convenientes para serem usados como retardantes de chama em polímeros, uma vez que tais compostos são demasiadamente inertes para serem efetivos no intervalo de temperatura de decomposição dos polímeros, entre 150 e 400°C (GACHTER, 1993).

Além do trióxido de antimônio, o que interfere com o processo de combustão quimicamente em combinação com retardantes de chama contendo compostos halogenados. O retardante inorgânico mais amplamente usado é o hidróxido de alumínio ou magnésio e compostos contendo boro e fósforo que afetam o processo combustão por meios físicos, quando a temperatura do incêndio atinge níveis entre 200 e 300°C. Ao contrário dos compostos orgânicos, os retardantes inorgânicos não evaporam sob a influência do calor, não se decompõe, liberam gases não-inflamáveis tal como a água ou o dióxido de carbono, que dilui a mistura de gases inflamáveis por meio de pirólise formando um escudo de superfície no polímero contra o ataque de oxigênio e troca térmica '*feedback térmico*' (GACHTER, 1993; GALLO et al., 2001; PUBRASIL, 2007).

Os compostos inorgânicos formam um mecanismo de proteção (blindagem) sobre o material que impede o contato do oxigênio com a superfície polimérica, os gases liberado durante a queima diluem os gases inflamáveis, assim evita-se o processo de pirólise (PUBRASIL, 2007).

O hidróxido de alumínio, também conhecido como tri hidróxido de alumínio, ou ainda, alumina é o retardante de chama mais amplamente utilizado como aditivo anti chama em processamentos de plásticos, isto se deve ao baixo custo e a facilidade de incorporá-lo aos termoplásticos (GACHTER, 1993, LE BRAS et al., 2005). A alumina é largamente empregada em materiais processados em temperaturas inferiores a 250°C. Temperaturas superiores, o ATH decompõe-se, endotermicamente liberando água consequentemente causa diminuição

da eficiência do mesmo sob aplicação de chamas no material (ver reação 04). A taxa de decomposição máxima ocorre entre 300°C e 350°C, o que acaba coincidindo com as temperaturas de pirólise de alguns polímeros (vre Tabela 3.1).

O efeito do retardante a chama age de três formas: através da endoterma da própria carga, por meio da capacidade calorífica dos resíduos de óxido formados e pela capacidade calorífica dos gases envolvidos na queima. O hidróxido de alumínio age pelas três formas: sendo que o efeito da endoterma contribui em torno de 51%, os resíduos de óxido em torno de 19% e os gases, que são liberados gradativamente, contribuem com cerca de 30% (LE BRAS et al., 2005).

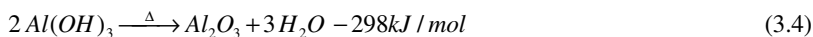
A grande quantidade de água liberada pelo ATH durante o processo de combustão, aproximadamente 36% em massa ou 800 ml/g a 230°C, apresenta contribuição significativa para absorção do calor de aquecimento, isso se deve ao elevado calor específico da água que contribui para redução da energia de queima (GALLO et al., 2001, LE BRAS et al., 2005).

Tabela 3. 1 - Temperatura de decomposição de alguns polímeros²

Polímero	Temperatura de decomposição (°C)	Polímero	Temperatura de decomposição (°C)
Poliétileno	340 – 440	Poli(metil metacrilato)	180 – 280
Polipropileno	320 – 400	Poliacrilonitrila	250 – 300
Poliestireno	300 – 400	Poliamida 6	300 – 350
Poli(cloreto de vinila)	200 – 300	Poliamida 66	320 – 400
Poli(tetraflúor-etileno)	500 - 550	Celulose	280 - 380

Fonte: (GALLO et al., 2001)

O hidróxido de alumínio começa degradar-se sob calor ocasiona a conversão para óxido de alumínio III ocorrendo em reação endotérmica com liberação de vapor d'água (GACHTER, 1993)



² TOITZSCH, J., International plastic flammability handbook, Janser Publishers, 1983.

Esta reação aciona vários processos que afetam a combustão:

- a) Como resultado da degradação endotérmica do hidróxido de alumínio, o polímero é arrefecido, e conseqüentemente, são formados menos produtos da pirólise;
- b) O óxido de alumínio forma uma camada sobre a ação do substrato, juntamente com os produtos carbonizados, formando uma película protetora de isolamento;
- c) O vapor d'água liberado tem um efeito de diluição em fase gasosa em forma de oxigênio deslocando uma camada protetora sobre a fase condensada, diminuindo a concentração de agente inflamável sob a forma gasosa.

Esta decomposição absorve em torno de 1,17 J/Kg, o que contribui para o arrefecimento da temperatura do material. A água liberada pela reação dilui os gases combustíveis na chama. Outro aspecto que contribui para o efeito antichama deste aditivo é a formação de $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ como uma camada protetora na superfície do produto, reduzindo a difusão de oxigênio para o meio reativo e dificultando a troca de calor. Todos estes processos são de natureza puramente física (RABELLO, 2000).

Alguns pesquisadores usaram grandes cargas de alumina em seus estudos para alcançar bons resultados de ATH para proporcionar o efeito antichama desejado, em torno de 40% sobre o peso da matriz polimérica (VELASCO et al., 2002), o que acabou interferindo nas propriedades mecânicas do polímero, também reduz a homogeneidade da mistura (PUBRASIL, 2007). Para diminuir este efeito indesejado costuma-se tratar a superfície da resina com lubrificantes (H5KV) dando ao PP um efeito coligativo com a alumina (VELASCO et al., 2002).

O hidróxido de magnésio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tem atuação semelhante ao hidróxido de alumínio, mas possui uma temperatura de decomposição um pouco mais elevada (cerca de 250°C a 330°C), sendo indicado para polímeros com temperaturas de processamento elevadas como poliamidas e poliésteres (RABELLO, 2000). Por apresentar custo elevado em comparação ao ATH é usado normalmente em polímeros que apresentam temperaturas de processamento superiores ao de decomposição do ATH (LE BRAS et al., 2005, GALLO et al., 2001).

3.4.2 Mecanismo de ação química

As reações químicas mais significantes que interfere com o

processo de combustão ocorre no sólido e na fase gasosa:

Na reação na fase gasosa, o mecanismo do radical do processo de combustão, que ocorre nesta fase, é interrompido pelo retardante de chama quimicamente. O processo exotérmico é desta forma interrompida. O sistema arrefece e o suprimento de gases inflamáveis é reduzido e, eventualmente, completamente suspenso (GACHTER, 1993).

Os compostos de ação química interferem na formação de radicais livres, pois reagem com estes radicais gerando subprodutos menos energéticos e por conseqüência menos inflamáveis promovendo o retardo ou paralisação da queima. Neste caso o processo de pirólise pode ocorrer e por sua vez incide na liberação de fumaça e substâncias tóxicas (PUBRASIL, 2007).

Reação em fase sólida pode ocorrer das seguintes formas (BRYDSON, 2000, p. 148; RABELLO, 2000; BILLMEYER JR, 1984, p. 474):

- a) Colapso do polímero pode ser acelerado pelo retardante de chama causando considerável fluxo de polímero e, por conseguinte, é retirado da esfera de influencia da chama causando a interrupção da combustão;
- b) O Retardante de chama pode formar uma camada de carbono carbonizada sobre a superfície do polímero. Isto pode ocorrer, por exemplo, através da ação de desidratação do retardante de chama gerando duplas ligações no polímero. Estes formam as camadas carbonadas por ciclização e ligações trans (cross-linking). Exemplo: compostos fosforados, bromados e clorados;
- c) Pode produzir uma grande quantidade de gases inertes o qual passa a diluir o suprimento de ar da região da queima;
- d) Podem interferir quimicamente com o mecanismo de propagação da chama.

3.4.2.1 Retardantes de chama contendo compostos halogenados

São compostos carbohalogenados de fórmula geral **RX**, onde **R** é um radical orgânico e **X** um halogênio, que interferem no mecanismo de radicais livres em fase gasosa que dá origem ao processo de combustão” (GALLO et al., 2001, p. 170).

A eficácia dos retardantes de chama halogenados aumenta na seguinte ordem: F < Cl < Br < I. Retardantes a base de flúor e iodo não

são usados na prática porque nenhum deles interfere no ponto de ignição exato do processo de combustão. O flúor não pode tornar-se um interceptor de radical devido a forte ligação química que ele tem ao carbono (R-F), não se dissocia para formar o radical F. Já o iodo, em contrapartida, tem uma ligação muito sensível ao carbono que, até mesmo, uma pequena quantidade de energia faz com que o mesmo seja liberado o radical I para a atmosfera, não sendo capazes de roubar o próton de uma ligação C-H para gerar ácido iodídrico. Como resultado as propriedades do polímero não são afetadas sendo que o retardante de chama é liberado imediatamente na temperatura de pirólise do composto, antes mesmo que comece o processo de fusão do material (GACHTER, 1993; RABELLO, 2000; GALLO et al., 2001).

Dos halogênios restantes, o bromo é o mais efetivo permitindo a ‘soldagem’ do carbono através da captura do H da ligação gerando ácido halogenídrico correspondente possibilitando, desta forma, interferir no ponto mais favorável no processo de combustão, ou seja, no exato momento do ponto de fusão do polímero, dando oportunidade para que o antichama inicie a sua atuação no mesmo instante. Presume-se que, o agente efetivo, brometo de hidrogênio é liberado através de uma estreita gama de temperatura possibilitando altas concentrações na zona de chama (GACHTER, 1993; BILLMEYER JR, 1984).

Nas matrizes que contém cloro, este é liberado na forma de cloreto de hidrogênio durante o processo de chama ignição (ver Figura 3.2), entretanto em uma vasta gama de temperatura. Como o HCl é liberado em uma larga faixa de temperatura, por conseqüência, a concentração torna-se baixa ao longo do tempo tornando o agente menos eficaz para combater a chama (GACHTER, 1993; BILLMEYER JR, 1984).

3.4.2.2 Ação dos halogenados

Retardantes de chama contendo compostos halogenados agem por interferência no mecanismo da cadeia do radical, esta reação se sucede fase gasosa. A alta energia formada pelos radicais OH^* e O^* da cadeia ramificada são removidos pelo retardante de chama a base de compostos halogenados (ver etapa de reação). Na primeira etapa da reação o retardante de chama quebra o radical, onde X pode ser o cloro (Cl) ou bromo (Br) (BILLMEYER JR, 1984; GACHTER, 1993; RABELLO, 2000);



O radical do halogênio X^\bullet reage com o hidrogênio da ramificação RH do substrato para a forma um haleto de hidrogênio.



Assim, interfere com a reação em cadeia nos mecanismos dos radicais de alta energia, o H^\bullet e OH^\bullet , substituindo-os por radicais X de menos energia. Os reais efeitos retardadores são produzidos pelo composto HX;



O haleto de hidrogênio consumido é regenerado por reação com o substrato RH, permitindo assim a inibição da reação, com a regeneração torna-se possível iniciar o ciclo novamente. Desta forma, o haleto de hidrogênio funciona, em última instância, como um catalisador.

Posteriormente, o ácido é regenerado pela reação do radical halogenídrico com uma ligação C-H, conforme segue;

3.4.2.2.1 Retardantes de chama bromados

Desde a década de 1960, retardantes de chama bromados (BFR's) tem sido amplamente usados em uma variedade de polímeros e materiais plásticos que são aplicados de forma generalizada na sociedade moderna. Estes compostos antichama desempenham um papel vital no salvamento de vidas em sinistros de incêndio reduzindo ou inibindo o processo de queima nos materiais inflamáveis após o início da combustão, com a inibição ou retardamento do tempo de queima possibilita a evacuação do ambiente confinado, podendo ser o interior de um automóvel, prédio ou aeronave.

Os impactos ambientais causados por compostos bromados tem sido um dos fatores que mais fomentam pesquisa visando diminuí-lo ou até mesmo eliminá-los. Os compostos BRF's tem provocado impactos ambientais relevantes, alguns destes componentes tem propriedades que convergem para a bioacumulação no meio ambiente e pode atingir longo alcance atmosférico através do transporte pelo ar (KEMMLEIN et al.,

2008).

Éteres difenílicos polibromados são de um grupo de compostos bromados especiais (tem 209 congêneres) que são normalmente usados como retardantes de chamas na manufatura de móveis, artigos têxteis e equipamentos eletrônicos. PBDEs tem sido usado desde a década de 70. Entretanto, devido a crescente evidencia do potencial risco a saúde, associado com a exposição do PBDEs, entidades reguladoras da Europa e US tem tomado medidas restritivas para reduzir a exposição de seres humanos a estes componentes químicos, as medidas visão excluir estes retardantes de chamas do mercado (penta-bromados e octa-bromados) em pouco tempo (JUHASZ, 2007).

O bromo, nos retardantes de chama, pode ser ligado a compostos alifáticos ou aromáticos ao longo da cadeia. O mais eficaz é quando o composto bromado esta ligado a compostos alifáticos tornando-se fácil a interrupção do processo de chama e são por sua vez menos resistentes a temperatura do que os retardantes de chama aromáticos. O retardante bromado a ser usado depende do tipo de polímero e do método de incorporação aplicado (GACHTER, 1993).

Desde 2008 as autoridades de alguns países europeus têm orientado para que as indústrias excluam misturas que contenham penta e octa bromados de seus portfólios. A restrição de uso e substituição do PBDE terá como consequência a redução de sua liberação para o meio ambiente, mas o problema ainda permanece devido a grande quantidade de bens de consumo existentes em lares e locais de trabalho com pessoas podendo ser expostas a este composto químico. O PBDE é bioacumulativo na natureza e a crescente concentração destes compostos em amostragens feitas em seres humanos se assemelha a relatórios anteriores que foram elaborados para os compostos policlorados (PCBs) e DDT antes de sua proibição na maioria dos países na década de 80 (JUHASZ, 2007).

Retardantes aromáticos contendo bromo são, até o momento, predominantes no mercado (*market share*). Podem ser subdivididos em diversas classes com base nos seguintes tipos de estrutura química:

- a) Compostos com dois anéis benzênicos;
- b) Ácido tetrabromofitalico e derivados;
- c) Oligoméricos e retardantes de chama poliméricos.

Como visualiza-se na Figura 3.4 que fora elaborado pela *ICL Industrial Products*, os retardantes a base de bromo são amplamente aplicados em uma vasta gama de plásticos, polímeros e ligas poliméricas. Os compostos a base de bromo, até momento, são

considerados os mais eficientes retardadores a chama (GACHTER, 1993).

Compostos inorgânicos como hidróxido de alumínio, óxido de bário, óxido de magnésio, borato de zinco também são usados em menor escala, mas seu uso tem crescido constantemente graças ao baixo potencial tóxico dos mesmos, no entanto faz-se necessário o uso de cargas maiores para serem eficazes e na maioria dos processos causam redução de algumas características importantes para aplicação dos polímeros. Em contra partida tem diminuído as aplicações de compostos halogenados (Br, Cl, F,) devido ao seu potencial tóxico durante o processo de combustão do substrato polimérico.

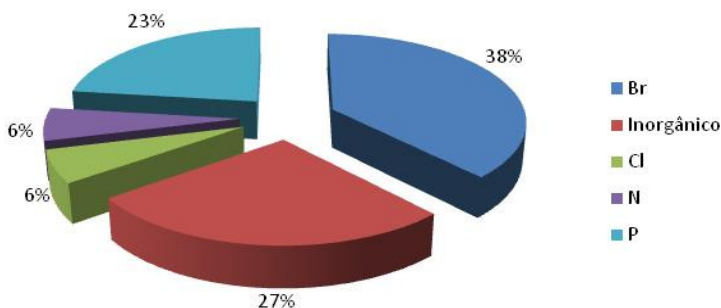


Figura 3.4 - Campo de aplicações dos retardantes de chamas.

Fonte: ICL PRODUCTS (2006)

O óxido decabromodifenila (DBDPO), é empregado como retardante de chamas para as seguintes resinas: HIPS, PE, Poliamida 6, epóxi & têxteis (HORROCKS et al., 2001). A estrutura molecular do DBDPO esta apresentada na Figura 3.5. Este composto contém em torno de 83% de bromo em sua estrutura molecular.

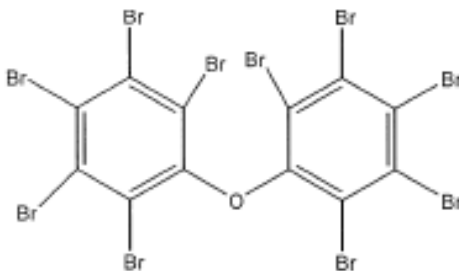


Figura 3.5 - Estrutura química do óxido de decabromodifenila (DBDPO).

Fonte: Horrocks et al. (2001)

3.4.2.2 Os compostos halogenados e o meio ambiente

Nos últimos anos tem sido crescente a preocupação devido ao impacto ambiental causados por agentes químicos na biosfera assim como a destinação correta de materiais potencialmente tóxicos. Cada vez mais procuram-se desenvolver produtos que sejam ecologicamente corretos, viáveis economicamente e provenientes de recursos renováveis. Os consumidores têm desenvolvido cada vez mais a consciência ambiental em consonância com as perspectivas composta pela trindade preço, qualidade e produtos que não agridam ao meio ambiente. As pesquisas desencadeadas pelas universidades e indústrias vêm buscando cada vez mais produzir plásticos que atendam as legislações nacionais e internacionais, além disso, os produtos não devem agredir ao meio ambiente.

Diversas avaliações de riscos a respeito da produção continuada e o uso de BRF's têm sido desenvolvidos ao longo dos últimos anos, tanto pelas indústrias de manufatura e universidades assim como por autoridades governamentais responsáveis pela proteção da população e meio ambiente. Tradicionalmente, as autoridades governamentais centram suas pesquisas na avaliação de aspectos, incluindo ocorrência, persistência, toxicologia e possíveis rotas de exposição aos agentes químicos. As avaliações de riscos têm sido focadas em determinadas classes de substâncias, tais como; pentabromodifenileter (Penta-BDE), formulações de octabromodifenileter (Octa-BDE), hexabromociclododecano (HBCD) e tetrabromobisfenol A (TBBP-A) entre outros compostos que ainda estão em fase de investigação (KEMMLEIN et al., 2008).

As substâncias liberadas durante a queima de compostos halogenados são, em geral, as organohalogenadas, particularmente as organocloradas e as organobromadas que são conhecidas pela sua alta toxicidade. Algumas destas substâncias apresentam caráter carcinogênico (GALLO et al., 2001).

De acordo com Kemmlein et al. (2008 apud LEWIN, 2005, tradução nossa) em geral, a ciência e a tecnologia dos retardantes de chama para materiais poliméricos são rapidamente desenvolvidas por meio de tentativas e erros. Idéias inovadoras como sistemas de processamento de retardantes de chamas e uma variedade de novos produtos são progressivamente introduzidos no mercado ano a ano. Novas legislações e normas estão influenciando fortemente no sentido de desenvolver tecnologias revolucionárias que sejam economicamente viáveis e ao mesmo tempo seja uma tecnologia limpa, sem agressão ao

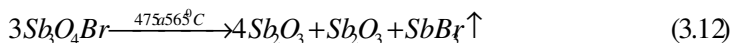
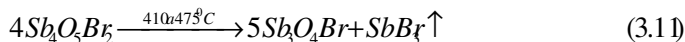
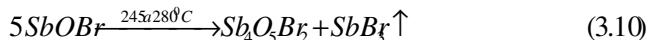
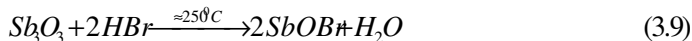
ecossistema. Os aspectos ambientais do uso de retardantes de chama utilizados isoladamente ou de seus derivados tem sido motivo de especial preocupação para muitos pesquisadores. Muitas indústrias e institutos de pesquisa estão constantemente buscando alternativas eficazes para muitos dos compostos BFR's e que possam ser economicamente viáveis para manufatura e por sua vez apresentem variada gama de aplicações.

As legislações europeias atuam em diversos segmentos de aplicação de retardantes, estas estão sob a gerência do REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances) para a indústria de BFR's. em 2006, a BSEF (Bromine Science Environmental Forum) publicou uma declaração considerando o estatuto do BFR's conectado com a REACH. A BSEF relatou que os principais BFR's comerciais em uso já foram submetidos a testes avançados e avaliação de risco segundo as legislações da UE e estes compostos representam a maioria dos produtos químicos em uso globalmente. Pode-se dizer, portanto, que a maioria dos BFR's já foram avaliadas conforme determina a legislação da União europeia. Em boa parte, as grandes indústrias já estão aptas à atender as determinações segundo estabelece a REACH para dados científicos coletados nos processos, uso e destinação do material. Não é possível prever os resultados de futuros testes científicos de qualquer substância no âmbito REACH, incluindo BFR's, o que seria apenas mera especulação fazê-lo (KEMMLEIN et al., 2008, apud LEWIN, 2005, tradução nossa).

3.4.2.2.3 Trióxido de antimônio

O trióxido de antimônio isoladamente não apresenta efeito antichama perceptível, entretanto, produz um efeito sinérgico em conjunto com compostos halogenados (bromo, cloro, fósforo). A mais importante reação ocorre na fase gasosa e elas são resultados do efeito sobre o mecanismo do radical na cadeia. O trióxido de antimônio reage com o brometo de hidrogênio e forma tribrometo de antimônio e diversos oxi-brometos de antimônio, os quais atuam como radical

interceptores assim como HCl e/ou HBr. De acordo com a teoria proposta por Pitts, trióxido de antimônio é formado por intermédia de SbOBr o qual é na verdade o agente efetivo. Trióxido de antimônio e Brometo de hidrogênio é o primeiro rendimento do SbOBr e outros oxibrometos (GACHTER, 1993).



Na reação (3.8) o oxibrometo de antimônio serve como reserva pra tribrometo de antimônio adicional. Quando a temperatura atinge cerca de 500°C (reação 3.12) os oxibrometos contendo antimônio são convertidos novamente em tribrometo de antimônio.

Segundo R. Gachter (1993, apud HASTIE, 1973, tradução nossa) sugere um mecanismo diferente que assume um duplo efeito antichama do trióxido de tri haleto de antimônio (onde X pode ser o cloro ou bromo).

Na primeira possibilidade, ocorre a quebra do tri haleto de antimônio e estabelece a forma de haleto de hidrogênio, que por sua vez interfere no radical do mecanismo da cadeia, da forma que conhecemos (conforme reações 3.6 e 3.7).



Na segunda possibilidade, o SOB e SbOH que se formam em conjunto com a inibição (reações 3.16 a 3.18) da produção de haletos de hidrogênio (reações 3.13 a 3.15):



O trióxido de antimônio é um importante componente de aditivas antichama em compostos halogenados. Muito embora só sejam eficientes sozinhos em teores muito elevados (altos custos), atuação sinérgica tem se mostrado de grande eficácia (RABELLO, 2000). O trióxido de antimônio é o composto antichama mais usado. Ele deve ser usado em conjunto com uma fonte disponível de cloro para ser mais eficiente. Presume-se que oxicloro de antimônio é o agente ativador do retardante de chama. (BILLMEYER JR, 1984). É comum a utilização de trióxido de antimônio em conjunto com compostos bromados. Segundo Rabello, o trióxido de antimônio em conjunto com o bromo formam tribrometo de antimônio que, durante a combustão, é decomposto em oxibrometo de antimônio (SbOBr) e ácido bromídrico:

Os principais fatores na redução da flamabilidade dos materiais, segundo BILLMEYER (1984) são a eliminação de combustíveis voláteis, por resfriamento; a produção de barreira térmica, como por carbonização; assim como eliminação do combustível por redução da transferência de calor e também atenua as reações em cadeia na queima, como por adição de radicais varredores adequados.

O antimônio é um dos metais menos estudados até o momento, é provável que seja devido à limitada aplicação do mesmo industrialmente. Em alguns processos é usado como retardante em produtos químicos, vidros, cerâmicos e pigmentos (KOREN, 2006).

3.5 FORMAS DE ADITIVAÇÃO DE RETARDANTES A CHAMA

Uma distinção é consensual entre os retardantes de chama, os quais podem ser reativos ou aditivos. Na prática, combinações de retardantes de chama podem produzir um efeito sinérgico de grande importância podendo reduzir as quantidades requeridas para atingir UL 94 V-0 ou ainda propiciar melhores características para a matriz polimérica ou ainda torná-la mais dúctil.

Os retardantes de chama reativos atuando como o componente reativo são 'estruturados' quimicamente dentro das moléculas poliméricas, juntamente com os outros componentes iniciais. Formando barreiras que impedem o escoamento do polímero fundido para fora do compósito e obstrui a volatilização dos gases e, desta maneira o retardante de chama é expelido ao invés do polímero em estado não sólido (RABELLO, 2000; BRYDSON, 2000).

Na adição, não há efeito plastificante e também não afeta a estabilidade térmica do polímero. Eles são usados, na maioria das vezes,

em plásticos termofixos (*thermosets*), especialmente em poliésteres, resinas epóxi e poliuretanos, nos quais, eles podem ser incorporados com facilidade através de processos de extrusões ou similares (BILLMEYER JR, 1984).

Aditivos antichama podem ser incorporados nos plásticos antes, durante ou, mais comumente, após a polimerização por processos de extrusões, injeções ou por *casting*, por sua vez, não é recomendado para processos industriais por demandarem longos períodos de evaporação do solvente e demandam maiores ciclos de processos.

Os agentes antichama são usados especialmente em termoplásticos, se estes são compatíveis com o plástico, eles agem como plastificantes, de outras formas são considerados reforços ou cargas (*fillers*) do material polimérico (BILLMEYER JR, 1984; BRYDSON, 2000).

Combinações de retardantes de chama aditivos ou reativos com outros agentes podem produzir um aditivo, sinérgico ou de efeito antagônico. Enquanto que o efeito aditivo é a somatória das ações individuais, os efeitos de sinergismo e antagonismo são superiores e inferiores, respectivamente, desta somatória. O efeito sinérgico ocorre quando são usados juntamente com retardantes de chama específicos os quais propiciam resultados superiores aos apresentados pelos antichama aplicados individualmente. Agentes sinérgicos tem se destacado no uso prático porque, geralmente, são mais baratos do que retardantes de chamas aplicados isoladamente, dependendo da combinação empregada pode apresentar resultados extraordinários. (BILLMEYER JR, 1984; RABELLO, 2000; BRYDSON, 2000)

3.6 ESTADO DA ARTE

Rodish (2002) contribuiu com o desenvolvimento de um retardador a chama para poliestireno composto de quatro materiais dentre os quais hidrocarbonetos halogenados, trióxido de antimônio, borato de zinco, hidrato de alumina. Os três primeiros materiais são bem conhecidos como retardadores a chama, o hidrato de alumina, preferencialmente, o tri-hidratado, não funciona com um inibidor a chama ou combustão, mas sim como um supressante de fumaça. Hidrato de alumina, tanto mono quanto tri-hidratado, quando presentes no poliestireno na faixa de 16-28% (peso/peso), provoca uma redução substancial na geração de fumaça quando o poliestireno esta em queima. Isto é possível graças a água de hidratação que é liberada durante o

processo. O hidrato de alumina também restringe o acesso do poliestireno ao oxigênio, por conseqüência, ocorre o decréscimo da combustão. Obviamente, estes quatro componentes retardadores não eliminam a inflamabilidade do poliestireno, mas sim proporciona a redução desta propriedade.

No trabalho desenvolvido por Schwarczm (2005) quando o retardante de chama ou supressor de fumaça foi misturado a composição tendo por base o peso, em 10 partes de polímero, 20 a 120 partes em plastificantes organo-fosfato, 1 a 15 partes de trióxido de antimônio, 5 a 60 partes de hidróxido de alumínio ou hidrato de alumina, 1 a 15 partes de um borato, e 1 a 20 partes de hidrocarbonetos.

Termoplásticos em pó ou granulados são misturado com retardantes de chama em um leito dotado de uma rosca de mistura, extrudado por meios de uma extrusora mono-rosca, também podendo ser de dupla rosca posteriormente peletizada ou moído. A mistura homogeneizada e fundida é transferida para um moinho com facas onde as laminas em rotação continua executa a moagem do material fundido. Depois de moído o material é processado em uma injetora para moldar e formar o produto final. A maioria dos transformadores de plásticos pouco se beneficiam dos concentrados de aditivos, se contentam com as formulações prontas incorporadas às resinas oferecidas pelas petroquímicas [...] a demanda de aditivos não ultrapassa 2.400 t anuais (SINO RETO, 2002, p. 26).

Ramazani et al. (2007) investigaram retardantes de chama, suas propriedades físicas e mecânicas sendo usado o borato de zinco e hidróxido de alumínio como agentes anti chamas em compósitos de polipropileno. Avaliou-se os efeitos ocasionado nas propriedades físicas e mecânicas variando-se as concentrações de aditivos, assim como o uso simultâneo dos dois retardantes de chama nos processos visando testar as propriedades aditivas e sinérgica dos compostos. Para expor os resultados analisou-se o índice de limitação de oxigênio ou LOI (do termo em inglês, *limiting oxygen index*) de acordo com o padrão ASTM D 2863 com a finalidade de realizar testes do percentual mínimo de oxigênio necessário para se manter a combustão do polímero, para as análises das propriedades mecânicas usou-se o método determinado pelo padrão ASTM (American Standard Test Method) D-638 e D-256. Todas as formulações foram extrudadas e injetadas por equipamentos apropriados.

Daimatsu et al (2007), estudaram a preparação bem como as propriedades físicas de retardantes de chama aplicados em resinas acrílicas contendo nano-partículas de hidróxido de alumínio. A estrutura

molecular do hidróxido de alumínio foi modificada com aplicação de metacrilato contendo moléculas de ácido fosfórico depois, dispersado em solvente de MMA. As caracterizações das amostras foram feitas através de FTIR, TGA, TEM e o teste de flamabilidade foi embasado no padrão UL 94 para enquadrar as formulações em V-0, V-1 ou V-2 conforme determina a norma, obtendo-se desta forma a evolução da resistência a chama propiciada pelo retardante de chama.

GU et al (2007), pesquisaram e analisaram a preparação e mecanismos de retardantes antichama intumescente que formam um revestimento sobre a superfície do polímero. O composto antichama foi preparado via resina de poliéster insaturada e resina epóxi com dois componentes na matriz de resina, polifosfato de amônio (APP) como fonte de ácido, melanina (Mel) com o agente soprador e pentaeritritol (PER) com agente de carbono, grafite expandido com agente sinérgico, acrescentado de dióxido de titânio (TiO_2), solvente e outros auxiliares. Os resultados apresentaram uma melhora significativa nas propriedades mecânicas e físicas do polímero aditivado com APP. Quando a espessura da camada antichama sobre a superfície polimérica atingiu 2,0 mm o limite de tempo até o início da perda de massa levará até 210 min. As características do processo de decomposição e a interação do sistema da camada antichama foram investigadas por DSC e TGA. A contribuição do fosfato para a formação de uma camada carbonizada sobre a base do compósito e sua estrutura morfológica foi estudado por SEM, XRD e FTIR.

Y. S. Choi (2007) desenvolveu uma extensa pesquisa sobre a eficiência de alguns retardantes de chama a base de halogenados livres como, o fósforo vermelho, poli-fosfato de amônia, pirofosfato dimelanina e grafite expansível atuando como o agente sinérgico aplicáveis em blendas de borracha acrilonitrila butadieno (NBR) e em grupamento para pneus de borracha (GTR). Dentre as propriedades analisadas destacam-se o estudo do comportamento da carbonização e o efeito sinérgico no retardante de chama (tri-hidróxido de alumínio) aplicando-o na resina NBR/GTR. Os resultados mostraram que a incorporação de compostos fosfórico/nitrogenado e grafite expansível no material polimérico aditivado com hidróxido de alumínio, sendo este uma base antichama, resultaram em um produto processável e apresentou considerável melhora na resistência a chama. A caracterização do comportamento da decomposição térmica mostrou que a introdução de RP (ácido metafosfórico, ácido fosfórico e ácido polifosfórico convertem para RP) e EG (grafite expansível) resulta numa considerável melhora na eficiência do retardante de chama quando

aplicado em blendas de NBR/GTB.

Haurie et al (2007) fizeram estudos e comparações com *combinações de argila organofílicas montmorilonita* (MMT), hidromagnesita sintética e tri-hidróxido de alumínio (ATH) formando sistemas de retardantes de chama para materiais a bases de polietileno, sendo comparado com sistema similar de hidróxido de magnésio, ATH e MMT. A estabilidade térmica e propriedades de resistência a chama fora avaliados por análises termogravimétricas (TGA), análise térmica diferencial (DTA), índice limitante de oxigênio (LOI) e testes calorimétricos. Os resultados indicaram que a montmorilonita fez com que o ponto de fusão fosse aumentado e, por conseguinte, provocado o aumento de resistência a chama conforme esperado pelos pesquisadores. Para caracterização da blenda foi analisada o comportamento da estabilidade térmica, propriedades mecânicas e executado testes de inflamabilidade do material conforme norma UL 94, além de análises térmicas das misturas. Os pesquisadores concluíram que, com a adição de MMT proporcionou aumento significativo na estabilidade térmica da blenda. Isto pode ter ocorrido devido a um “efeito de barreira” causado pela dispersão de nano-argila sob as moléculas de polímero o que passou a dificultar a difusão do oxigênio dentre as fendas da nanoestrutura, desta forma retardando a decomposição da blenda.

Cheng et al (2008) sintetizaram acrílato uretano com um híbrido orgânico-inorgânico organofílico (SHUA) através da reação de IPDI-HEA com silsesquioxane dando o grupamento final hidroxila sobre as regiões da superfície periféricas (SBOH- polioliol híbrido silsesquioxane-base), que podem ser obtido por condensação hidrolíticas funcionalizada de um precursor na produção em larga escala sem morosidade e inconvenientes de processo. Caracterizaram a blenda polimérica por *espectrofotômetro por transformada de Fourier* (FTIR) e por espectroscopia. O SHUA foi misturado com acilato trifuncional contendo fósforo (Antichama) visando examinar a estabilidade térmica e propriedade antichama da blenda. Também foi investigado o comportamento mecânico dinâmico pela análise térmica mecânica dinâmica (DMTA) em função da temperatura, entre 20 e 200°C.

Chirico et al (2002) investigaram a aplicação de lignina, usada como retardante de chamas, em polipropileno (PP) isotático. As formulações foram estudadas por meio de análises termogravimétrico em nitrogênio e cone calorimetria¹ com fluxo de liberação de calor em 25 kW/m². A lignina também foi usada em sinergismo com hidróxido de alumínio tri-hidratado (Al(OH)₃), álcool poli-vinil (PVA), fosfato de melanina (MeP), fosfato mono-amônio (AHP), e poli-fosfato de amônio

(APP) tendo como foco melhorar ainda mais as propriedades antichama da mistura PP-LIG. Estes retardantes ($\text{Al}(\text{OH})_3$, MeP, AHP, APP) em conjunto com a lignina (LIG) aumentam a temperatura de degradação térmica, o tempo de combustão e o rendimento de camada carbônica sobre o PP, diminuiu a taxa de calor liberado e a taxa de perda de massa durante a combustão. Os pesquisadores concluíram que a mistura de lignina não reduz o módulo de elasticidade (E') do polímero, a parte real do complexo módulo de Young (E^*) em ambos, para PP puro e PP+LIG, diminuiu com o aumento da temperatura, similar para o módulo do PP, em ambas as ressonâncias e as condições de frequência foram fixadas. O Percentual de LIG foi fixado em 15% (m/m) variando a concentração dos demais componentes aditivos.

Howell (2008) desenvolveu um extenso estudo sobre as vantagens e desvantagens do uso de retardantes de chama a base de compostos halogenados, fosforados e bromados, que são ativados tanto na fase gasosa quanto na fase sólida, sendo que os mais comumente utilizados são os compostos organo-halogenados, os quais são ativados em fase sólida. De acordo com Howell, os retardantes de chama organofosforados são, na maioria das vezes, efetivos, no entanto podem sofrer com a desvantagem do custo elevado quando comparados com seus homólogos organobromados que menos onerosos. Os compostos organo-halogenados são, geralmente, completamente efetivos, mas seu uso é restrito devido ao potencial impacto ambiental causado pela sua deposição em rios, aterros sanitários ou em outros locais que em contato com o solo podem infiltrar nos cursos de água e contaminá-la. O desenvolvimento de aditivos que poderiam promover, simultaneamente, ambos os tipos de ações, que sejam menos agressivos ao meio ambiente fazendo-se concernir com retardadores mais eficazes que reduzam o potencial de inflamabilidade de matérias polímeros sem mudar a características mecânicas e físicas, este sim seria o retardante perfeito em todos os aspectos. Howell (2008) relata que os compostos organo-halogenados aromáticos bromados estão entre retardadores mais usados atualmente, o uso generalizado destes compostos reflete positivamente devido a sua efetividade e baixo custo de processamento.

Brown et al (2002) estudaram a incorporação de aditivos antichama bromados a compostos poliméricos, os quais posteriormente ao uso são depositados próximos a cursos receptores de d'água e efluentes. Muitos compostos químicos que são usados como retardantes de chama tem sido detectado em de corpo d'água (rios, baías, lençóis d'água, mananciais, etc.). Dentre estes compostos destacam-se os seguintes componentes químicos: bromados; anidrido tetrabromoftálico,

hexabromobenzeno, pentabromotolueno, decabromobifenil, 2,2',4,4',5,5' – hecabromobifenil e mistura de outros compostos halogenados como o cloro e fósforo. Os pesquisadores investigaram o potencial impacto biológico e toxicológico destes agentes bromados incorporados aos corpos receptores de detritos poliméricos tais como rios mangues e solo. A incineração destes compostos após o uso foi uma das alternativas citadas pelos autores objetivando amenizar o potencial impacto ambiental sobre a biosfera, mas este procedimento apresentaria algumas restrições a serem consideradas como o elevado custo da incineração, liberação de gases tóxicos para a atmosfera e o uso de equipamento adequando para este fim, assim como a quantidade de material a ser incinerada.

Wang et al (2007) prepararam por precipitação reativa à alta pressão péletes de tri-hidróxido de alumínio (ATH) nano-hexagonal, em seguida fizeram adição de ácido oxálico em condições hidrotérmicas causando modificação na estrutura molecular do ATH para hidróxido de alumínio (MAH). As propriedades físicas das estruturas nano-ATH e nano-MAH foram caracterizadas e comparadas por XRD, TEM, TG-DSC, e BET. Os resultados indicaram que ambas as amostras, nano-ATH e nano-MAH, tem estrutura cristalina, forma da partícula e entalpia endotérmica similares, entretanto nano-MAH começa a decompor a 330°C, enquanto que o nano-ATH tem início em torno de 200°C. Além disso, o MAH tem maior taxa de perda de peso (51%) e maior superfície de área específica ($34,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), com isto pode garantir amplo campo de aplicação de nano-MAH apresentado melhor dispersibilidade em maiores diversidades de polímeros. A maioria dos polímeros apresenta ponto de fusão em torno de 230 a 270°C enquanto que o trihidróxido de alumínio inicia a sua decomposição em torno de 200°C, incidindo em uma mistura não-homogênea. Enquanto que o nano-MAH poderia ser processado a temperaturas elevadas (até 330°C) resultado em melhor homogeneidade com o polímero.

Jin et al (2008) desenvolveram nanoestruturas uniformemente hexagonal de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ preparadas a partir de reações hidrotermal a baixa temperatura entre $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e hidrato de hidrazina sem nenhum aditivo. O hidrato de hidrazina foi usado apenas como meio alcali na preparação da nanoestrutura. Para caracterizar a morfologia e a estrutura do di-hidróxido de magnésio foram usados os métodos de TEM e SEM, enquanto que XDR foi usado para investigar a fase de transição do processo *in-situ*. A pesquisa demonstrou que o nano-composto de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é estável até 330°C e decompõe a partir de 370°C. As investigações demonstraram que o nano-composto de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tem

promissoras aplicações, mas requer estudos mais aprofundados para expandir a aplicação para fins industriais. Os pesquisadores obtiveram nano partículas lamelares em torno de 40nm de espessura. Durante o processo hidrotermal a temperatura foi afixada aproximadamente à 150°C e ocorreu a liberação gradual de OH⁻ formando uma estrutura complexa nano-lamelar de [Mg(N₂H₄)₆]²⁺.

Beach (2008) imprimiu técnicas experimentais e métodos de modelagem termodinâmicos para explorar a aplicação de retardantes de chama que agem como inibidor de chamas na fase gás e/ou fase condensado. Os aditivos FR's estudados foram; hexabromociclododecano (HBCD), óxido fosfina trifênil (TPPO), fosfato trifênil (TPP), sulfeto fosfina trifênil (TPPS) e; enxofre. Para estudar a espécie ativa assim como os mecanismos da queima foram empregados análises de espectrometria de massa molecular (MBMS), análise termogravimétrica (TGA), cromatográfica de exclusão por tamanho (SEC) e, técnicas de espectrometria de pirólise-massa visando avaliar a degradação das amostras de ensaio assim como o grau de degradação do poliestireno por diferentes aditivos antichama. Também foi caracterizada a resistência a ignição da blenda através de LOI, além da técnica de análise térmica-dinâmico-mecânica (DMTA). Os pesquisadores dividiram os retardantes de chama em dois grupos, o primeiro foi caracterizado por compostos que agem na fase gasosa e o segundo que proporciona atividade na fase condensada, logicamente, durante a queima. Os retardantes produzem uma espécie ativa na fase vapor ou gás que interfere no processo de queima ou combustão. Um dos exemplos de atividade na fase gasosa são os compostos a base de bromo como o hexabromociclododecano (HBCD) que pode degradar para produzir HBr na fase gás. A atividade na fase condensada envolve ação na fase sólida ou fusão do polímero para reduzir o processo de queima. Um exemplo de atividade na fase condensado é a formação de uma camada carbônica que pode “ilhar” ou isolar o material remanescente do processo de combustão. Compostos a base de fósforo assim como fosfato tri-fênil agem tanto na fase gasosa como na fase condensada dando bons resultados atuando como inibir à queima. O compostos contendo bromo são conhecidos por serem eficientes inibidores devido a formação de HBr, o qual catalisa a recombinação de átomos de H ($\text{HBr} + \text{H} = \text{Br} + \text{H}_2$; $\text{Br} + \text{H} = \text{HBr}$).

Nachtigall et al (2005) trabalharam co-polipropileno modificado com vinil-tri-etoxi-silane (VTES) e anidrido maleico (MA) sendo que estes produtos foram usados como agentes compatibilizantes para os compósitos formados por PP/ATH. Os autores caracterizaram as

formulações dos compósitos por TGA, SEM, testes de tensão e inflamabilidade por LOI e UL 94. Foi observado que ambos os agentes compatibilizantes apresentaram bom desempenho, mas o PP modificado com VTES mostrou-se mais eficiente no desempenho das propriedades mecânicas. Os pesquisadores concluíram que com a incorporação de ATH no PP acarretou melhorias significativas em algumas propriedades como; elevação da temperatura de decomposição sob atmosfera oxidativa, aumento da resistência a chama e aumento da concentração limite de oxigênio para ignição (LOI). Entretanto, as propriedades mecânicas e a processabilidade dos materiais foram dificultadas devido a heterogeneidade do PP com o ATH. A morfologia da fase dispersa teve papel relevante que afetou as propriedades do compósito. Grandes partículas de ATH afetaram as forças de tensão do composto, entretanto produziu melhores propriedades retardante de chama.

Marcondes et al (2008) incorporaram um agente de sinergia inorgânico nanoestruturado ao polipropileno, juntamente com formulação intumescente composta por retardante fosforado e um agente carbonífero (grafite). O princípio de funcionamento do mecanismo da reação consistia nas seguintes etapas: o compósito que funcionava como fonte de ácido se decompunha, formando um ácido mineral que por sua vez desidratava o agente carbonífero de modo a produzir a estrutura celular carbonária formando uma camada orgânica protetora sob o PP inibindo o acesso dos gases inflamáveis ao oxigênio. O objetivo maior dos pesquisadores fora desenvolver um agente antichama eficiente, mas que por sua vez tivesse menor potencial de liberação de gases tóxicos durante o processo de queima. O compósito contendo agentes sinérgico, carbonífero e retardante de chama incorporados ao PP apresentaram excelentes resultados de LOI e UL 94, superior a 30% e V-0, respectivamente, resultando na obtenção de um material com ótimas propriedades de retardância a chamas.

Jung e colaboradores (2008) desenvolveram um método muito eficaz para identificação de retardantes de chamas bromados por exposição direta em espectrometria de massa. Os experimentos envolveram determinação quantitativa de BFR's em polímeros aplicados em equipamentos eletrônicos. Espectros de massa foram obtidos através de soluções padrões de vários compostos BFR's. As amostras foram extraídas por ultra-sonicação, em seguida as amostras foram diluídas e analisadas por DEP-MS e, finalmente, a caracterização dos íons de BFR's no espectro da massa foi identificado. Através das análises fora possível determinar o limite de detecção (LOD) e o limite de qualificação (LOQ) do deca-BDE, também foi determinado a curva de

calibração através da linearização de pontos de análises. O método desenvolvido pelos pesquisados é 10 vezes mais rápido do que a determinação por coluna cromatográfica, além de ser menos susceptível a contaminações. Até o momento, este tem sido um estudo pioneiro no qual foi usado DE-MS para quantificar BFR's em componentes plásticos e apresentou resultados expressivos e muito promissores.

Barra et al (2003) estudaram as propriedades micro e macroscópicas de misturas físicas binárias de poliamida 6 (PA6) com copolímeros poli(etileno-co-dieno) [EPDM] e em presença de pequenas quantidades de EPDM ou EPM enxertados com anidrido maleico (MA), este atuando como agente compatibilizante. Os pesquisadores determinaram as temperaturas de transição para os componentes puros e blendas e a variação de entalpia de fusão (ΔH_f) para os componentes semicristalinos. Observaram no decorrer dos experimentos que adição de elastômero enxertado com anidrido maleico à blendas binárias imiscíveis de PA6 com EPDM aumentou a homogeneidade da dispersão dos domínios de EPDM na matriz de PA6, com a redução do tamanho dos domínios e formação de um copolímero na interface. O copolímero resultante da reação do grupo amino da PA6 com o anidrido maleico, agente compatibilizante, induziu a mudanças na morfologia da blenda e na adesão interfacial da matriz versus domínios, as quais influenciaram nas propriedades mecânicas. O anidrido maleico alterou a energia interfacial e melhorou a dispersão entre as fases, atuando como agente compatibilizante entre a carga e o polímero em questão.

Barboza (2002) realizou experimentos preliminares incorporando esferas ocas de vidro (*glass bubbles*) em polipropileno. A mistura dos componentes foi feita utilizando uma extrusora mono rosca, seguida por peletização e injeção dos corpos de prova. Os corpos de provas foram testados em um reômetro de torque para determinar a resistência das esferas ao cisalhamento e analisado para visualizar a homogeneidade do sistema e o grau de interação entre a matriz polimérica e a carga na presença e na ausência de agentes de funcionalização através de microscopia ótica de varredura. A pesquisadora observou que as esferas de vidro não interagiram com o PP tendo como consequência espaços vazios no sistema e repulsão entre o material vítreo e o polímero, para contornar este inconveniente a pesquisadora adicionou anidrido maleico, peróxido de dicumila e benzofenona com o intuito de aumentar a interação entre a matriz polimérica e a carga através da adição de grupos polares ao polipropileno. Segundo os resultados apresentados, foi nítida a diferença entre os corpos de provas que não foram funcionalizados em relação aqueles que foram incorporados com MA. Na blenda não

funcionalizada, as microesferas não apresentaram qualquer sinal de interação com o PP, permanecendo soltas em seus sítios, enquanto que, na blenda que fora incorporado o MA não apresentava espaços vazios e foi possível observar a interação entre o PP e as micro esferas de vidro.

COSTA et al (2008) para obter compósitos poliméricos de partículas de madeira de eucalipto e polietileno de baixa densidade reciclado (LDPE reciclado). Para melhorar a adesão da carga (*filler*) ao PE foi usado o anidrido maleico, funcionando como agente compatibilizante, fazendo com que diminuísse a tensão superficial da fibra vegetal e aumentando a interatividade entre o reforço celulósico e a matriz polimérica poliolefínica, resultando em melhora nas propriedades mecânicas do compósito polimérico. De acordo com o grupo de estudo, a partir da adição do MA o compósito se tornou menos higroscópico, ou seja, passou a exercer repulsão a água dando um caráter apolar a fibra celulósica da carga, as pesquisadoras também observaram sensível melhora nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos PEuc-PDPErec, quando comparados com compósitos contendo partículas não tratadas com anidrido maleico.

3.7 POLIETILENO (PE)

O polietileno também conhecido como Politeno é produzido a partir do monômero etileno. Tem composição mínima do monômero e polímero linear de fórmula C_2H_4 , é produzido por polimerização em cadeia³. Existem cinco⁴ rotas distintas para a preparação de polietileno de alta densidade, sendo elas o processo de alta pressão, o processo Ziegler, Philips, Indiano (óleo padrão) e o processo metalocênico (BRYDSON, 2000).

O PE é formado por uma longa cadeia de hidrocarboneto alifático em que a reação simplificada da reação de polimerização é apresentada na Figura 3. 6.

³ Macromoléculas formadas a partir de monômeros sem a eliminação de pequenas moléculas (ARAÚJO, et al., 2006, p 8)

⁴ Não será detalhado cada um dos processos, pois não é o foco do trabalho, têm apenas caráter informativo de contextualização do polietileno.

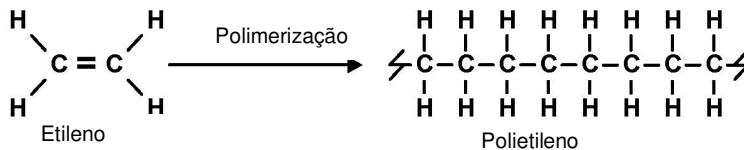


Figura 3.6 - Processo de polimerização do etileno.

A propriedade mecânica deste polímero é altamente dependente do peso molecular e do grau de ramificações do polímero (BRYDSON, 2000). Sendo assim pode ser classificado em polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) entre outros.

3.7.1 Polietileno de alta densidade (PEAD)

Polímeros lineares podem ser produzidos de diversas formas, incluindo polimerização por radical de etileno a altas pressões, polimerização coordenada de etileno e polimerização de etileno com suporte catalítico de óxido-metal (BILLMEYER JR, 1984). Os polietilenos lineares típicos são polímeros altamente cristalinos, que contem menos de uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono na cadeia principal. O ponto de fusão é em torno de 127° C (tipicamente em torno de 135°C) e densidade em torno de 0,95-0,97g/cm³ (BILLMEYER JR, 1984).

A maior parte das diferenças nas propriedades entre polietilenos ramificados e lineares podem ser atribuídos a maior cristalinidade do polímero. Polímeros lineares são mais compactados do que os materiais ramificados, e tem um maior ponto de fusão cristalino, maior resistência à tração e dureza. A boa resistência química dos polímeros ramificados é mantida ou melhorada e propriedades como a baixa temperatura de fragilidade e baixa permeabilidade para gases e vapores são melhoradas no PEAD, devido às cadeias lineares.

3.7.2 Aplicações

O polietileno é aplicado para confecção de garrafas, embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos, químicos e outros tipos de embalagens (ARAÚJO et al., 2006). A moldagem por sopro é

responsável por cerca de 40% do polietileno linear produzido. O ajustamento das variáveis da estruturas visando obter altas resistências ao estresse ambiental, permitindo que o material seja usado em embalagem de detergentes, resultando e grande aplicabilidade neste campo (BILLMEYER, 1984).

Em torno de 25% do polietileno linear produzido na moldagem por injeção de grades, baldes, banheiras, tampas e fechos. A alta rigidez e resistência ao calor dos materiais lineares levaram a sua substituição por polietilenos ramificados nas aplicações onde estas propriedades são importantes. Outra aplicação de grande importância dos polietilenos lineares são em filmes e folhas, moldagens rotacionais, fios e cabos de isolamentos, extrusão de revestimentos, tubos e condutores.

3.8 POLIPROPILENO

O polipropileno é uma das resinas mais utilizadas no mundo e com inúmeras aplicações. Por exemplo, componentes internos de carro, peças leves para cabines de aeronaves, partes internas de prédios, aplicadas em equipamentos elétricos e eletrônicos (BILLMEYER, 1984). Em 2002, o PP era produzido em quase 180 fábricas, em aproximadamente 48 países, incluindo o Brasil. Cerca de 40 milhões de toneladas/ano de PP foram produzidos pelo mundo, o equivalente a, aproximadamente, 15% de tudo o que é produzido em plásticos. No Brasil, o PP representa em torno de 23% dos termoplásticos consumidos (ROMAN, 1995).

Como o polipropileno tornou-se *commodities* tem-se estudado diversas formas para agregar valor ao produto, tornando-o diferenciado no mercado. Alguns pesquisadores têm estudado a compatibilidade entre o polipropileno com as argilas lamelares passando por um tratamento prévio com alquilamônios para melhorar a compatibilidade química entre o polímero e a argila, após o tratamento da argila é homogeneizada com o polímero em uma câmara de mistura e depois processado por via de fusão em uma extrusora, obtendo-se um nanocomposto polimérico de alto valor agregado. Normalmente, a aplicação de argila aos polímeros acarreta em redução da inflamabilidade do composto e melhoria nas propriedades mecânicas (RAMIS, 2007).

Em alguns processos são incorporados agentes minerais (cargas ou *filler*) como, por exemplo; talco, mica, argilas organofílicas, argila betonita e nanocompositos, pigmentos, negro-de-fumo, retardantes de chama, caulim, micro esferas de vidro, talco, fibra de carbono e

corantes. Estas técnicas de misturas têm sido estudadas intensivamente e já apresentam parâmetros de processos bem definidos. Quando alguns compostos orgânicos não apresentam sinergia com o polipropileno deve-se tomar cuidado com a homogeneidade do sistema, pois podem aparecer pontos heterogêneos na mistura ou as moléculas do aditivo e do polímero se repelir mutuamente, o que irá interferir diretamente nas propriedades mecânicas e físicas do compósito. A dispersão e o grau da distribuição das partículas na mistura dependem das condições de processamento do material e dos equipamentos empregados na manufatura do polímero, outro fator relevante é a taxa de resfriamento que deve ser suficientemente rápida para determinar a orientação das partículas e distribuição dos cristais poliméricos (BILLMEYER, 1984; ROMAN, 1995; RAMIS, 2007).

Há um considerável interesse em modificar as algumas propriedades físicas do polipropileno para processos de moldagem por injeção. Por exemplo, blendas modificadas de elastômeros são amplamente usadas em indústrias automobilísticas para serem empregados na fabricação de pára-choque e grades de radiadores, painéis e borrachas de vedação para portas (ROMAN, 1995). Quando se adiciona um novo elemento ao material polimérico, obviamente, temos como objetivo melhorar ou acrescentar uma nova característica ao termoplástico, mas nem todo o processo se consegue melhorar todas as propriedades do material, em muitos casos abre-se mão de uma ou mais características que são irrelevantes a destinação desejada em detrimento de melhorar outras propriedades visando uso específico. Um exemplo é quando aditiva-se altas concentrações anti chama a uma matriz, o material torna-se resistente ao fogo, mas em muitos casos, acaba perdendo propriedades mecânicas e torna-se menos dúctil.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo visa descrever todos os materiais e equipamentos utilizados durante o estudo, assim como os procedimentos utilizados para elaboração das misturas e caracterização dos corpos de prova elaborados.

4.1 MATERIAIS

Para realização deste trabalho foi utilizado duas matrizes poliméricas, o polipropileno (PP-H103) e o polietileno de alta densidade (PEAD-HB 0454) ambos fornecidos pela Braskem. As Tabela 4.1 e Tabela 4.2 apresentam as principais propriedades do PP e PEAD, respectivamente.

Tabela 4. 1 - Propriedades do polipropileno⁵

Propriedades típicas do PP (H 103)	Método ASTM	Valores
Densidade (23°C) (g/cm ³)	D-792A	0,905
Módulo de Flexão (GPa)	D-790	1,47
Resistência a Tração no Escoamento (MPa)	D-638	34
Alongamento no Escoamento (%)	D-638	12
Dureza Rockwell (Escala R)	D-785-A	96
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C (J/m)	D-256-A	26
Resistência ao Impacto IZOD a - 20°C (J/m)	D-256-A	-
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820kPa (°C)	D-648	55
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa (°C)	D-648	98
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1kg (°C)	D-1525	156
Índice de Fluidez (230° C/2,16kg) (g/10 min)	D-1238-L	40

Os agentes antichamas empregados foram o tri-hidróxido de alumínio (ATH) doados pela empresa Alcoa S.A., o trióxido de antimônio (Sb₂O₃) e o óxido de decabromodifenila (DBDPO) foram fornecidos pela Formiquímica.

⁵ Ensaio em placa moldada por injeção de acordo com a classificação ASTM D-4101

Tabela 4. 2 - Propriedades do PEAD utilizado neste estudo⁶

Propriedades típicas do PEAD	Método ASTM	Valores
Tensão de Ruptura (MPa)	D-638	33
Módulo de Flexão (Rigidez) (MPa)	D-790	1371
Dureza (Shore D)	D-2240	64
Temperatura de Amolecimento Vicat (°C)	D-1525	127
Temperatura de Distorção Térmica (455 Pa) (°C)	D-648	70
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ⁷ (h/50%f)	D-1693	16
Tensão de Escoamento (MPa)	D-638	27
Índice de Fluidez (190° C/2,160kg) (g/10 min)	D-1238	0,36
Índice de Fluidez (190° C/21,6kg) (g/10 min)	D-1238	32,0
Densidade (g/cm ³)	D-1505 / D-792	0,954

4.2 OBTENÇÃO DAS MISTURAS

As formulações foram elaboradas com base em trabalhos já desenvolvidos com cargas de antichamas aplicadas em polímeros poliolefínicos. Sendo assim as formulações realizadas estão descritas na Tabela 4. 4. Desenvolveram-se inúmeras possibilidades de misturas, em que cada formulação foi elaborada visando obter as melhores condições possíveis de processabilidade dos compostos matrizes (PE e PP) versus antichamas (ATH/DBDPO/Sb₂O₃).

Para a obtenção das misturas foi utilizada a extrusora monorosca Ciola[®] L/D 25/1, situada no laboratório de transformação de plásticos da Sociesc, com quatro zonas de aquecimento variando entre 170 à 200°C, este equipamento pode ser observado na Figura 4.1. Para facilitar a processabilidade das concentrações propostas foi retirado o cabeçote.

Primeiramente foi processado o PP puro para regular os parâmetros da máquina, seguido das demais formulações, de onde partiu-se para as formulações de menores concentrações de anti chamas seguindo-se para as maiores concentrações demonstrado na Tabela 4.3.

⁶ Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D-1928, procedimento C

⁷ Condições: 10% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C



Figura 4. 1 - Extrusora monrosca Ciola®.

Tabela 4. 3 - Composições experimentais formuladas para o polipropileno.

Simbologia	PP	PE	ATH	Sb₂O₃	DBDPO
PP-01	100	-	-	-	-
PP-02	90	-	-	10	-
PP-03	80	-	-	20	-
PP-04	70	-	-	25	-
PP-05	80	-	-	10	10
PP-06	90	-	-	5	5
PP-07	60	-	-	10	30
PP-08	52	-	-	12	36
PP-09	68	-	-	8	24
PP-10	80	-	-	5	15
PP-11	60	-	-	16	24
PP-12	52	-	-	24	24
PP-13	70	-	10	5	15
PP-14	60	-	20	5	15
PP-15	50	-	30	5	15
PP-16	58	-	10	8	24
PP-17	40	-	50	5	5
PP-18	40	-	60	-	-
PP-19	50	-	50	-	-
PP-20	85	-	-	15	-
PP-21	95	-	-	5	-
PP-22	55	-	10	5	15
PP-23	45	-	20	5	15
PP-24	35	-	30	5	15

O mesmo procedimento descrito para o polipropileno foi utilizado para o PEAD. Na Tabela 4. 4 apresentam-se as formulações usadas para esta poliolefina.

Após a extrusão das formulações, as misturas foram distribuídas em bandejas de aço inox para resfriamento por convecção natural, seguido da moagem em moinho Primotécnica disposto no laboratório de transformação de plástico da Sociesc (Figura 4. 2).

Tabela 4. 4 - Composições experimentais formuladas para o polietileno.

Simbologia	PP	PE	ATH	Sb₂O₃	DBDPO
PE-01	-	100	-	-	-
PE-02	-	68	-	8	24
PE-03	-	74	-	6,5	19,5
PE-04	-	80	-	5	15
PE-05	-	85	-	5	10
PE-06	-	75	-	10	15
PE-07	-	70	-	15	15
PE-08	-	70	10	5	15
PE-09	-	60	20	5	15
PE-10	-	50	30	5	15
PE-11	-	58	10	8	24
PE-12	-	50	40	5	5
PE-13	-	50	50	-	-
PE-14	-	60	40	-	-

Para obtenção dos corpos de prova de tração, flexão e UL 94 foi utilizado a máquina injetora Sandretto micro 65 do laboratório de transformação de plásticos da Sociesc (Figura 4. 3). A seqüência de mistura foi a mesma empregada pelo processo de extrusão conforme apresentados nas Tabela 4. 4 e Tabela 4. 5.

Na Tabela 4. 5 são apresentados os parâmetros de operação adotados na injeção dos corpos de prova de tração e flexão. Os ajustes do equipamento foram feitos de forma semelhantes para todos os corpos de prova obtidos.



Figura 4. 2 - Moinho Primotécnica®



Figura 4. 3 - Injetora Sandreto Micro 650®.

Tabela 4. 5 - Parâmetros para injeção dos copos de prova de ensaios mecânicos

Parâmetro	Resina	
	PP	PE
Dosagem (mm)	50	50
Tempo de Recalque (s)	10	10
Pressão recalque (bar)	450	550
Velocidade injeção (cm ³ /s)	35	70
Contra pressão (bar)	3	3
Pressão de injeção (bar)	850	900
Tempo de Resfriamento (s)	25	25
Temp. molde (°C)	13	13

O resfriamento do molde durante as injeções para ensaio tração foi feito com auxílio de água na temperatura ambiente e com tempo de resfriamento de 20 segundos, enquanto que nas injeções dos corpos de prova para flexão foi utilizado água gelada com tempo de resfriamento de 13 segundos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

As matrizes aditivadas com anti chama de PP e PE foram caracterizadas por tempo de oxidação induzida (IOT), calorimetria exploratória diferencial (DSC), teste de queima (classificação UL 94), caracterização mecânica e determinado a densidade relativa aparente. As metodologias empregadas serão apresentadas a seguir.

Selecionou-se algumas das formulações para realização dos ensaios, a seletividade foi executada de acordo com a apresentação dos aspectos físicos e visuais dos corpos de prova.

4.3.1 Tempo de Oxidação induzida - OIT

As análises de OIT foram realizadas em um equipamento DSC Q20 V24.2 Build 107 e disposto em um software “Universal V4.5A TA Instruments”. As amostras foram aquecidas à temperatura de 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, depois de estabilizada a temperatura, a atmosfera inerte foi substituída por oxigênio com vazão volumétrica de 50mL/min. O momento da troca de

gases foi considerado como o tempo zero, ou tempo inicial. O tempo decorrido entre a entrada do gás oxigênio até o início da extrapolação do pico exotérmico de oxidação correspondeu ao tempo de oxidação induzida do material. O teste de OIT é um teste de envelhecimento acelerado que fornece uma comparação da relativa de materiais à oxidação (CANEVAROLO JR, 2003).

4.3.2 Teste de queima (classificação UL 94)

A efetividade dos retardantes a chama aplicados nos termofixos de PP e PE foram avaliadas através de ensaios de flamabilidade na vertical, estes foram executados com base na norma UL 94. O objetivo foi de avaliar a resistência do material ao fogo aplicado diretamente em sua superfície.

Os corpos de prova foram obtidos através de moldagem por injeção na injetora do laboratório de transformação de plástico da Sociesc, nas dimensões mostradas na Figura 4. 4. Foram caracterizadas em quintuplicata para cada formulação segundo critério da norma ASTM D3801.

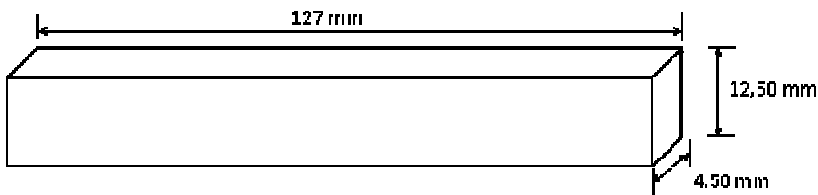


Figura 4. 4 - Corpos de provas injetados na injetora Sandretto.

Para o teste de flamabilidade foi utilizado os corpos de prova de flexão. O procedimento foi seguido de acordo com a norma UL 94. Os corpos de prova foram fixados em garras na posição vertical alocados em capela para exaustão dos gases e fumaças liberadas durante o teste de queima.

O bico de Busen foi posicionado em ângulo de 45° em relação ao corpo de prova. Sob a matriz polimérica foi alocado um chumaço de algodão conforme determina a norma, então foi aproximado o fogo por 10 segundos e observado a formação de chamas no corpo de ensaio, quando o corpo de prova parou de queimar, a chama foi aproximada por mais 10 segundos, então retirou-se fonte de chama e analisou-se o comportamento da queima das amostras e classificadas com base na

Tabela 4. 6. O mesmo procedimento foi aplicado para cinco corpos de prova, seguindo a orientação da norma. O esquema da montagem do aparato esta apresentada na Figura 4. 5.

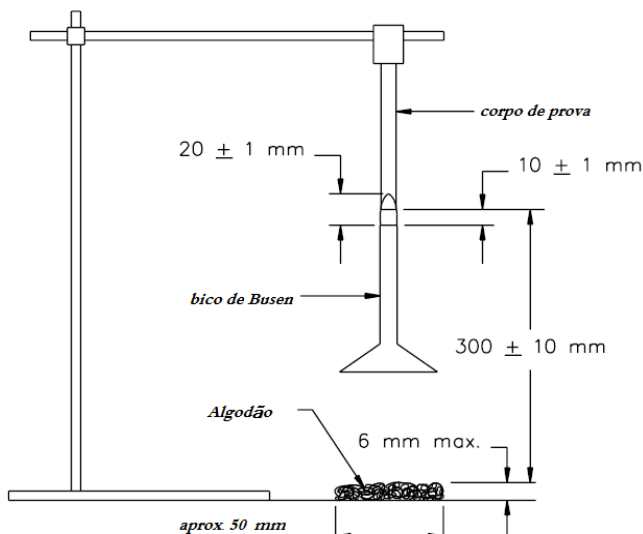


Figura 4. 5 - Teste da queima vertical segundo a norma UL 94.

Fonte: UL 94, 2006

A padronização para tal ensaio segue os critérios da norma *American Society for Testing and Materials D 3801* (RABELLO, 2000).

Tabela 4. 6 - Critérios de avaliação para o teste de queima vertical UL94

Critérios	V-0	V-1	V-2
Valores individuais de t_1 ou t_2 para os cinco ensaios	< 10 s	< 30 s	< 30 s
Somatória de $t_1 + t_2$ para os cinco ensaios	< 50 s	< 250 s	< 250 s
Valores individuais de t_3	< 30 s	< 60 s	< 60 s
Queima com chama ou incandescência até o prendedor	Não	Não	Não
Queima do algodão por gotas ou fagulhas do corpo de prova	Não	Não	Sim

Fonte: Tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances, 2006.

4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC de fluxo de calor é uma derivada da análise térmica diferencial (DTA). A propriedade física média é a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência. As amostras são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que ΔT , em um dado momento é proporcional a variação de entalpia, à capacidade calorífica e a resistência térmica total do fluxo calórico. Esta técnica é essencial na caracterização de polímeros, pois fornece dados fundamentais como temperatura de transição vítrea (T_g) temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (γ_c) (CANEVAROLO JR, 2003, pp 229-234).

As curvas de calorimetria exploratória das misturas de PP com as cargas (ATH/Sb₂O₃/DBDPO) foram utilizadas para caracterizar o material de acordo com a temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_f) e cristalização (ΔH_c), assim como o grau de cristalinidade (γ_c) do material polimérico.

O grau de cristalinidade para as misturas formuladas foram calculadas pela razão entre a variação do calor de fusão da amostra pela variação do calor de fusão do PP semicristalino mencionado em literaturas (CANEVAROLO JR, 2003, pp. 246).

$$\gamma_c [\%] = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100$$

(Equação 4. 1)

onde:

γ_c [%] = grau de cristalização da amostra em percentual

ΔH_f = variação da entalpia de fusão da amostra em [J/g], obtida por ensaios em DSC

ΔH_f^0 = variação da entalpia de fusão do PP hipoteticamente 100% cristalino disponível na literatura [209J/g].

As medidas no DSC foram executadas no laboratório de caracterização da Sociesc, em um equipamento DSC Q20 V24.2 Build 107 e disposto em um software Universal V4.5A TA. As amostras com aproximadamente 10 mg foram seladas em painéis de alumina e

aquecidas, sob atmosfera inerte de nitrogênio a 50 mL/min, com rampa de 20°C/min até 200°C e mantidas nesta temperatura por 2 minutos seguido da resfriamento a 20°C. Em seguida foram aquecidas novamente a taxa de 10°C/min até 300°C.

4.3.4 Caracterização mecânica

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica sob tração são obtidos como curvas do tipo tensão versus deformação. Os ensaios são realizados através da aplicação de uma sollicitação ao material sob condições controladas, geralmente deformação a velocidade constante, até a ruptura do material ou até que a tensão ou deformação alcance um valor pré-estabelecido. Durante o experimento, a carga ou tensão suportada pelo material e a deformação a ele imposta são registrados em um software (CANEVAROLO JR, 2003).

As caracterizações mecânicas foram realizadas no laboratório móvel de caracterizações da Sociesc. Sendo que, os corpos de prova de flexão obtidos por injeção, foram caracterizados na máquina universal de ensaios EMIC LD2000 conforme norma ASTM D 790 em quintuplicata, sendo determinada a resistência à flexão máxima e o módulo de elasticidade. A célula de carga empregada foi de 50 kgf. Já os corpos de prova de tração foram caracterizados na máquina universal de ensaios EMIC conforme norma ISO 527, sendo que a célula de carga empregada foi de 200 kgf e velocidade de 50 mm/min.

Nos ensaios de tração e flexão foram testados para cada formulação o mínimo de 5 corpos de prova, com dimensões padrões conforme determina a norma ASTM. O método de análise de flexão adotado foi o de 3 pontos com carregamento, em que a tensão máxima axial ocorre debaixo do ponto de carregamento.

4.3.5 Determinação da Massa Específica

A determinação da massa específica foi realizada de acordo com a norma DIN 53479, que converge a norma ISO/R 1183. A norma DIN possui diversos métodos para determinar a densidade, aqui usamos o método de empuxo que consiste em pesar o material no ar e na água, respectivamente (HELLERICH et al., 1992).

Os experimentos foram realizados na balança analítica *Sartorius*. As amostras foram obtidas dos canais de injeção dos corpos de prova de

tração, sendo determinada a massa dos corpos de prova na água e no ar. Com base na equação 4.2 as massas específicas das amostras foram determinadas:

$$\rho_c = \frac{m_1 * \rho_{\text{água}}}{m_1 - m_2} \quad (\text{Equação 4. 2})$$

onde:

ρ_c = densidade do compósito (g/cm^3);

m_1 = massa do compósito pesada no ar (g)

m_2 = massa do compósito pesada no fluido de ensaio (g);

$\rho_{\text{água}}$ = densidade da água (g/cm^3)

Foi utilizado também um método teórico para se determinar a densidade do composto a partir das densidades dos materiais isolados baseia-se na Equação 4.3 chamada de “lei das misturas” conforme a Equação 4. 3 (OTA et al., 2004).

$$\frac{1}{\rho_c} \times 100\% = \frac{\%W_P}{\rho_P} + \frac{\%W_{ATH}}{\rho_{ATH}} + \frac{\%W_{Sb_2O_3}}{\rho_{Sb_2O_3}} + \frac{\%W_{DECA}}{\rho_{DECA}} \quad (\text{Equação 4. 3})$$

onde:

ρ_c = densidade do compósito (g/cm^3);

ρ_P = densidade do polímero (g/cm^3);

ρ_{ATH} = densidade da alumina (g/cm^3);

$\rho_{Sb_2O_3}$ = densidade do trióxido de antimônio (g/cm^3);

ρ_{DBDPO} = densidade do óxido de decabromodifenila (g/cm^3);

$\%W_P$ = fração mássica do polímero (%)

W_{ATH} = fração mássica da alumina (%)

$\%W_{Sb_2O_3}$ = fração mássica do trióxido de antimônio (%)

$\%W_{DBDPO}$ = fração mássica do óxido de decabromodifenila (%)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 5. 1 e a Tabela 5. 1 apresentam-se os resultados obtidos por calorimetria exploratória diferencial do PP puro, bem como as formulações de PP com diferentes antichamas.

A temperatura de fusão encontrada do PP puro (166°C) é muito próxima da literatura em torno de 165°C (CANEVAROLO JR, 2003). Com o aumento da carga observou-se que a temperatura de fusão (T_m) não foi alterada para todas as formulações, indicando que, nessas condições, a presença de antichamas, não influencia na temperatura de fusão da matriz polimérica.

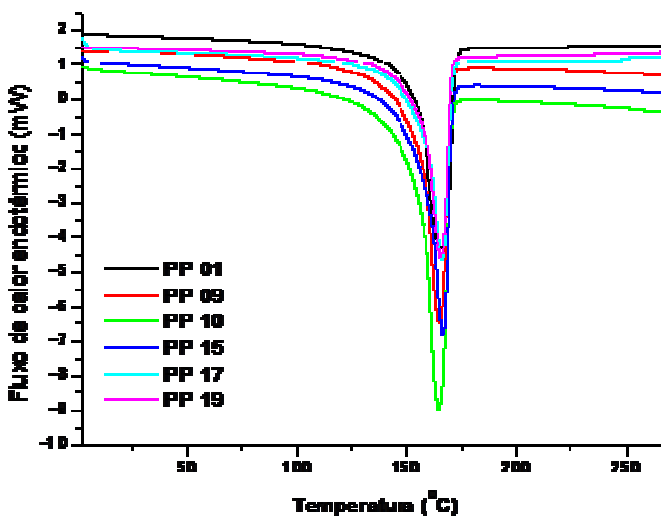


Figura 5. 1 - Resultados da análise DSC para o PP puro e com diferentes retardantes.

Na Tabela 5. 1 pode-se observar que, o grau de cristalinidade (γ_c) sofreu uma drástica redução, passando de 42,89% para o PP puro, para 19,76% na composição PP-17, assim constata-se que quanto maior a concentração anti chama empregada menor será o grau de cristalinidade do polímero da matriz. Setsuo e colaboradores (2008) pressupõem a

formação de uma camada na interface matriz, resultando em interferência redutiva na cristalinidade do material.

Tabela 5. 1 - Resultados obtidos por DSC do PP com e sem antichama.

Cód. amostra	Formulações	T_m	ΔH_f	ΔH_f^0	γ_c
	PP/ATH/Sb ₂ O ₃ /DBDPO m/m/m/m	°C	(J/g)	(J/g)	%
PP-01	100/00/00/00	166,53	88,80		42,89
PP-10	80/00/05/15	164,61	83,70		40,05
PP-09	68/00/08/24	164,77	66,49	209*	31,81
PP-19	50/50/00/00	165,42	58,31		27,89
PP-15	50/30/05/15	166,39	46,93		22,45
PP-17	40/50/05/05	165,98	41,30		19,76

Fonte: *Dado obtido da literatura (CANEVAROLO JR, 2003).

Pela determinação do grau de cristalinidade (γ_c) observada na Tabela 5. 1 observa-se que, através do aumento da concentração de retardantes ocorre a redução do grau de cristalinidade das matrizes poliméricas. Quando empregado os três antichamas ocorreu a maior redução da cristalinidade, de aproximadamente 54%, quanto maior foi a concentração de retardante menor foi o grau de cristalinidade do polímero. Setsuo e colaboradores (2008) pressupõem a formação de uma camada na interface matriz, resultando em interferência redutiva na cristalinidade do material, fato este comprovado pelos nossos resultados. Na formulação PP-17, com redução de aproximadamente 54% da cristalinidade e foi o que apresentou o menor valor de ΔH_f . Isso indica que tanto o efeito endotérmico como os efeitos dos retardadores são melhores quando comparados ao termofixos puro. Desta forma detecta, por meio dos ensaios, uma diminuição na cristalinidade do PP quando aditivados com antichamas e apresentam diminuição no valor de ΔH_f inversamente proporcional ao aumento da concentração de antichamas nos corpos de prova de PP , por conseqüência acaba dificultando o empacotamento das cadeias e a formação de cristalitos.

Nos corpos de provas PP-10, PP-09 que foram incorporados óxido de decabromodifenila e trióxido de antimônio apresentaram redução na entalpia de fusão (ΔH_f),na ordem de 5,74% e 25,22%, respectivamente. Já nos corpos de prova em que foi adicionada alumina, proporcionou melhores resultado em comparação com as demais, na formulação PP-19 com redução de 34,33%, PP-15 com redução de 47,15%, nas entalpias de fusão. Observou-se uma redução mais severa

da entalpia de fusão quando aditivado anti chama ATH, sendo que o mesmo libera grande quantidade de água quando aquecido, que por conseguinte provoca resfriamento da matriz e diminuindo a entalpia de fusão do material.

Observa-se nas curvas da Tabela 5. 1 que nos sistemas contendo retardantes de chama ocorre uma mudança na forma e tendência na parte final da curva DSC, isto demonstra que os retardantes influenciaram significativamente nas matrizes formando uma camada carbônica sob a superfície polimérica. Portanto, acaba inibindo a liberação de gases e proporcionando um excelente efeito intumescente sobre o fogo ou altas temperaturas. Gu et al, (2007) ao investigar o processamento de um antichama intumescente aplicado em duas matrizes de poliéster insaturado e epóxi, usando o polifosfato de amônio (APP) como fonte de ácido, melamina (Mel) como agente de expansão, o pentaeritritol (PER) fonte de carbono, grafite expansível como agente sinérgico, acrescentando dióxido de titânio (TiO₂) como solvente. Estes observaram que a parte final da curva DSC mudou de comportamento. Indicando que a incorporação do antichama fez com que houvesse a diminuição dos gases de combustão liberados fazendo com que reduzisse a entalpia endotérmica da poliolefina.

A Figura 5. 2 e a Tabela 5. 2 apresentam o comportamento das curvas obtidas por DSC e as entalpias de fusão e o grau de cristalinidade do polietileno puro e das formulações de PEAD com diferentes concentrações e anti chama, respectivamente.

Tabela 5. 2 - Dados extraídos das curvas de DSC de PEAD puro e misturas.

Cód. amostra	Formulações	T _m	ΔH _f	ΔH _f ⁰	γ _c
	PEAD/ATH/Sb ₂ O ₃ /DBDPO m/m/m/m	°C	(J/g)	(J/g)	%
PE-01	100/00/00/00	130,99	161,30		55,05
PE-02	68/00/08/24	131,44	124,10		42,35
PE-04	80/00/05/15	134,18	105,40	293**	35,97
PE-10	50/30/05/15	131,64	88,97		30,36
PE-13	50/50/00/00	133,59	83,50		28,50

Fonte: ** Dado obtido da literatura (CANEVAROLO JR, 2003).

O grau de cristalinidade e a orientação das cadeias dependem da forma e das condições de processamento dos materiais, que por sua vez esta diretamente ligada ao comportamento mecânico do material

(TORRES, 2007) observa-se que, com o aumento da concentração dos aditivos resultou na redução da cristalinidade do PEAD, mesma analogia observada com o polipropileno. É possível verificar que ocorreu variação do fluxo de calor nas curvas DSC, entretanto não ocorreu de forma linear em função da concentração de retardante.

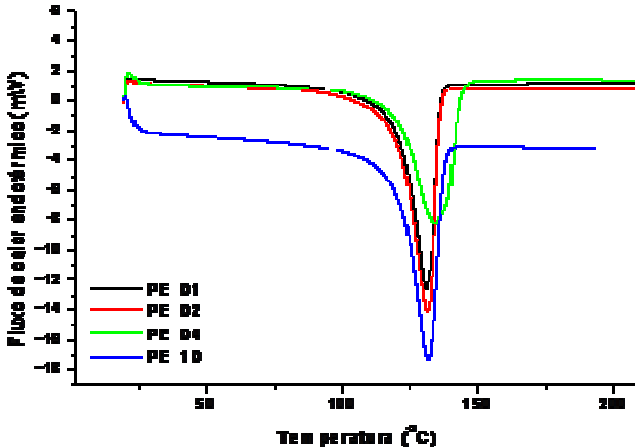


Figura 5.2 - DSC obtido do PEAD com e sem antichama.

Observa-se na formulação PE-02, incorporando de 8% Sb_2O_3 e 24% de DBDPO, resultou na redução de 23% na entalpia de fusão da poliolefina, conseqüentemente, reduziu-se o grau de cristalinidade das matrizes. Na formulação PP-04, reduziu-se as concentrações de Sb_2O_3 e DBDPO, evidencia-se que ocorreu redução mais significativa na entalpia de fusão e cristalinidade da matriz, em torno de 34,65%. Nos ensaios PE-10 e PE-13, aditivadas com alumina, além de DBDPO e Sb_2O_3 , observa-se redução ainda mais drástica na entalpia de fusão, na ordem de 44,84% e 48,23%, respectivamente. Segundo Balow (2003), o vapor de água liberado pela alumina durante a fusão diluindo o combustível na fase gás no decorrer da queima, ao passo que os resíduos alcalinos inorgânicos proporcionam a formação de uma barreira de proteção térmica na matriz.

Na formulação PE-13, aditivou-se apenas alumina, excetuando-se o DBDPO e o trióxido de antimônio. Embora tenha reduzido-se a entalpia de fusão, a quantidade empregada foi extremamente alta, acabou por descaracterizar as matrizes poliolefinicas. Além disto, não implicou em resultado apreciáveis de redução da entalpia de fusão.

Grand e colaboradores (2000) relatam que altas concentrações de ATH adicionados em termofixos levam a problemas de intumescimento das matrizes. Por outro lado, Xanthos (2005) relata que o AHT tem elevada absorção de calor, quando aplicados em materiais com capacidade térmica muito elevada, fato este comprovado na curva DSC, onde observamos que a entalpia de fusão foi reduzida de 161,10 J/g, em PE puro, para menos de 88,97 J/g e 83,50 J/g nas formulações PE-10 e PE-13, respectivamente.

5.2 FLAMABILIDADE (UL 94)

A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos no ensaio de classificação UL 94 para o PP puro e com diferentes concentrações de antichamas.

Tabela 5.3 – Classificação UL 94 para o polipropileno puro e misturas.

Código da amostra	Formulações				Classificação UL 94
	PP	ATH	Sb ₂ O ₃	DBDPO	
	(%) em massa				
PP-01	100	-	-	-	NC
PP-21	95	-	5	-	NC
PP-20	85	-	15	-	NC
PP-02	90	-	10	-	NC
PP-03	80	-	20	-	NC
PP-04	70	-	25	-	NC
PP-06	90	-	5	5	V-2
PP-05	80	-	10	10	NC
PP-10	80	-	5	15	V-0
PP-09	68	-	8	24	V-0
PP-07	60	-	10	30	V-0
PP-08	52	-	12	36	V-0
PP-11	60	-	16	24	V-1
PP-12	52	-	24	24	V-1
PP-13	70	10	5	15	V-0
PP-16	58	10	8	24	V-0
PP-14	60	20	5	15	V-0
PP-15	50	30	5	15	V-0
PP-17	40	50	5	5	NC
PP-19	50	50	-	-	NC
PP-18	40	60	-	-	NC

Fonte: NC - Não classificável

Na Figura 5.3 apresenta-se o resultado do ensaio de flamabilidade do polipropileno sem aditivo retardante à chama. Observou-se que a matriz entrou em combustão e gotejou sobre o chumaço de algodão, por conseguinte a mesma foi qualificada como não classificável na classificação UL 94.



Figura 5.3 - Resultado final do teste de flamabilidade do PP puro.

Conforme pode ser verificado na Figura 5.4, o trióxido de antimônio aplicado isoladamente nos corpos de prova, com concentrações entre 5% a 25% (m/m), não gerou qualquer efeito antichamas na matriz polimérica. Entretanto quando aplicado em conjunto como o óxido de decabromodifenila, com baixas concentrações, apresentou os primeiros valores de classificação (V-02), embora tenha ocorrida a queima do algodão sob o corpo de ensaio por gotejamento, o experimento já começou apresentar resultados agradáveis, conforme mostrado na Figura 5. 4.

A combinação de trióxido de antimônio com retardantes halogenados apresentam desempenho superior aos sem Sb_2O_3 . O trióxido de antimônio reage como mostrado nas equações 11 a 14, como haleto de hidrogênio e fornece a liberação controlada de SbX_3 no decorrer da combustão entre 254 e 565°C. O SbX_3 formado nestas reações observa-se a presença de HX, em que o bromo é representado por X, que interfere no mecanismo da cadeia de radicais (LEE et al., 2003).

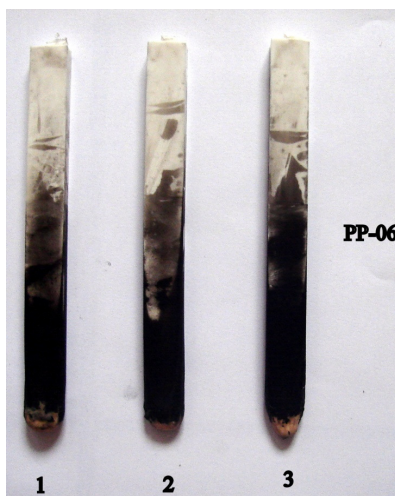


Figura 5. 4 - Ensaio para classificação UL 94 no corpo de prova PP-06

Howell (2008) alcançou V-0 em diversos tipos de polímeros com adição de 5% de concentração de retardantes a chama bromados (4-Bromofenil/dietilfosfato, 2-4-dibromofenil/dietilfosfato, 2-4-6-tribromofenil/dietilfosfato), sendo estes compostos subdivididos de acordo com o número de carbonos na cadeia. O pesquisador atingiu classificação V-1 com concentração de 3% (HOWELL, 2008).

Quando aumentado as concentrações de Sb_2O_3 e DBDPO, observa-se que a partir de 8% de trióxido de antimônio em parcimônia com 24% de óxido decabromodifenila (PP-09) têm-se excelentes resultados e, por conseguinte, alcança-se o total efeito antichama desejado na matriz polimérica, chegando ao V-0.

Nos experimentos PP-07, PP-08, proceguiu-se com o aumento das concentrações de Sb_2O_3 e DBDPO sendo que os mesmos continuaram apontando classificação V-0. Entretanto, nos experimentos PP-11 e PP-12 em que aumentou-se a concentração de trióxido de antimônio e reduziu-se a concentração de óxido de decabromodifenila a concentrações iguais ao de PP-09, não alcançou o objetivo desejado, ficando com classificação V-1. Observa-se um efeito sinérgico entre os dois compostos, Sb_2O_3 e DBDPO. Para que o efeito seja atingível deve existir harmonia entre as concentrações dos compostos aditivados nas matrizes, altas concentrações não é sinônimo de bons resultados de efeito anti chamas. Para comprovar o exposto, Glodek e colaboradores (2008) investigaram a aplicação de altas concentrações de retardantes

antichamas bromados adicionados em matrizes de Ester vinílicos. Os resultados demonstraram que elevadas concentrações de bromados (62%) não é mais eficaz que menores concentrações em torno de 32,6% em massa/massa (GLODEK et al., 2008).

Nos corpos de prova PP-20 e PP-21 adicionou-se apenas trióxido de antimônio nas concentrações de 15 e 5%, respectivamente. Conforme observado na Figura 5.5, o material incandesceu e não apresentou classificação anti chamas (ver Tabela 5.3).

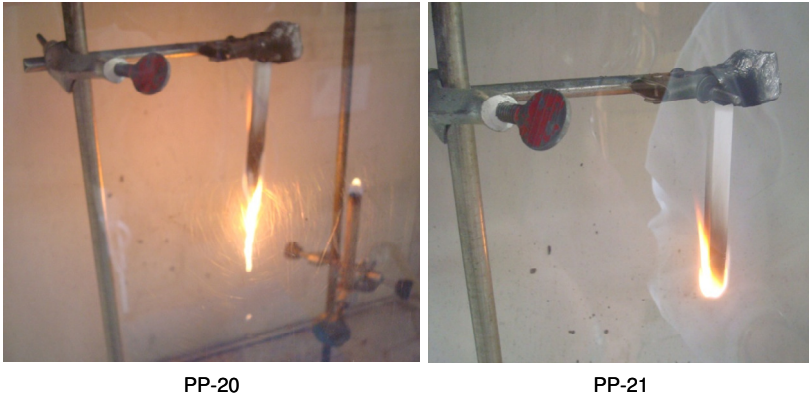


Figura 5.5 - Ensaio para classificação UL 94 nos corpos de prova PP-20 e PP-21.

Nos experimentos PP-13 ao PP-17 foram incorporados um terceiro composto antichama, a alumina (ATH). Como o ATH apresenta moléculas de água em sua composição, supõe-se que as moléculas de água são liberadas quando a matriz é aquecida e, por sua vez, a água serve para arrefecer o composto polimérico e assim como para diluir os gases de combustão. Nota-se na Figura 5.6 que na formulação PP-13 foram adicionados 10% de ATH, sob a mesma formulação elaborada no ensaio PP-10, o qual não havia apresentado resultado satisfatório de UL 94, com a incorporação do ATH passou a prover classificação V-0, confirmando a teoria de que o hidróxido de alumínio também proporciona efeitos antichamas. Nos experimentos PP-14 e PP-15 ocorreu aumento da concentração de ATH na matriz e mantendo constante as concentrações de Sb_2O_3 e DBDPO, e os resultados confirmam a classificação V-0 para o composto polimérico. Observa-se o efeito de sinergismo da alumina com os agentes bromados. A ação química ocorre, principalmente, na fase condensada durante a queima,

causada pela ação catalítica da alumina no decabromodifenil, teoria comprovado por (GRAND et al., 2000)

Ramazani e colaboradores (2007) relataram que a reação de desidratação do ATH opera como uma forte camada protetora contra a penetração de oxigênio na resina. Consequentemente, a flamabilidade do composto diminui e eleva-se a classificação anti chamas.

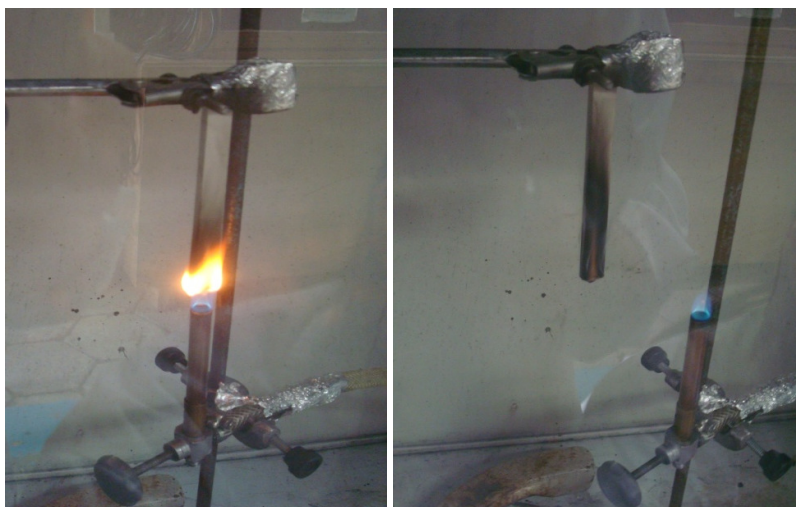


Figura 5.6 - Ensaio para classificação UL 94 nos corpos de prova PP-13

No ensaio PP-16, mostrado na Figura 5.7, manteve-se as concentrações elaboradas para o teste PP-09, mas acrescentado 10% de ATH na matriz, por sua vez o V-0 também foi atingido. Indicando que poderiam ser aplicados os três antichamas na matriz, entanto em concentrações reduzidas. No ensaio de PP-17, embora não tenha apresentado gotejamento, observou-se que chama persistiu após a retirada da chama com t_1 superior a 30 segundos e a somatória de t_1 mais t_2 superiores a 250 segundo, por conseguinte não sendo classificável na norma UL 94.



Figura 5. 7 - Ensaio para classificação UL 94 nos corpos de prova PP-16

Nos experimentos PP-18 e PP-19 incorporou-se somente alumina às matrizes poliolefinicas à altas concentrações, 60 e 50%, respectivamente, ocorreu grande dificuldade de processabilidade, tanto na extrusora como na injetora. O resultado UL 94 apresentou-se insatisfatório conforme demonstrado na Figura 5.8.

Um dos motivos da dificuldade em executar o processamento das misturas foi a diferença de densidade entre as matrizes e com os anti chamas. Os compostos poliméricos e aditivos apresentam formas físicas distintas, em grânulos e pó, respectivamente. Isto resultou em dificuldade para descida do material através do funil de alimentação dos equipamentos de processamento, inviabilizando a mistura entre o material virgem-grânulos e o antichama-pó. Este problema foi evidenciado nos ensaios com concentrações de ATH superiores a 20%, tanto na matriz de PP quanto na de PEAD. Para tentar sanar este problema, foi aumentada a velocidade de alimentação. Entretanto, não alcançou-se resultados significativos de processamento como esperado, porque não houve melhora no transporte do material através da rosca de alimentação, de acordo com (RAUWENDALL, 1993), o transporte de sólidos é determinado pela densidade do leito de sólidos, o que leva a requerer dispositivo de mistura na rosca.

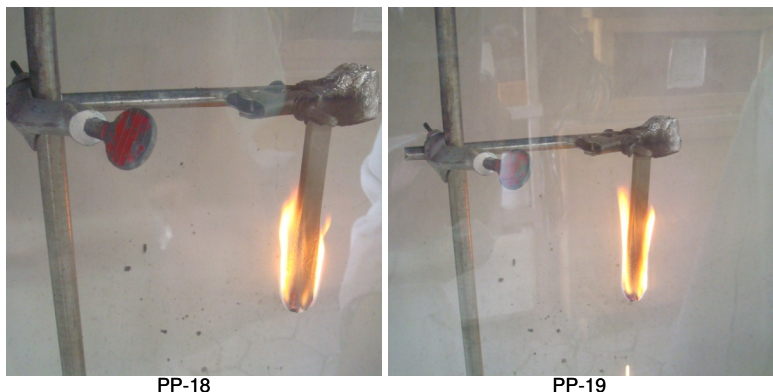


Figura 5. 8 - Ensaio para classificação UL 94 nos corpos de prova PP-18 e PP-19.

Nota-se que não seria viável a aplicação única de ATH nas matrizes poliolefinicas devido a dois motivos: primeiro pela alta concentração exigida para alcançar bons resultados e; segundo pela expressiva diferença de densidade dos materiais. Por conseguinte, os resultados da classificação V-0 não apresentaram bons resultados, como observa-se PP-18 e PP-19, mostrados na Figura 5. 9.

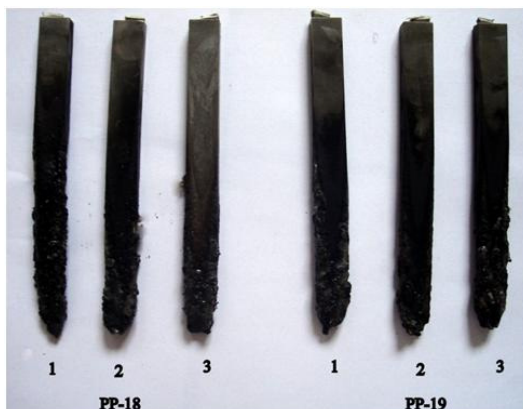


Figura 5. 9 - Resultado da queima dos corpos de prova PP-18 e PP-19 (UL 94).

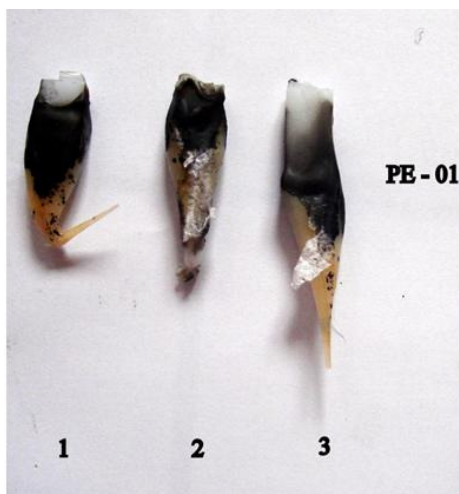
Na Tabela 5.4 apresenta-se o desempenho dos retardantes a chama, aplicado em resina de polietileno.

Tabela 5. 4 - Classificação UL 94 para as misturas de polietileno.

Código da amostra	Formulações				Classificação UL 94
	PE	ATH	Sb ₂ O ₃	DBDPO	
(%) em massa					
PE-01	100	-	-	-	NC
PE-05	85	-	5	10	V-0
PE-04	80	-	5	15	V-0
PE-03	74	-	6,5	19,5	V-0
PE-02	68	-	8	24	V-0
PE-06	75	-	10	15	V-0
PE-07	70	-	15	15	V-0
PE-08	70	10	5	15	V-0
PE-11	58	10	8	24	V-0
PE-09	60	20	5	15	V-0
PE-10	50	30	5	15	V-0
PE-12	50	40	5	5	V-1
PE-13	50	50	-	-	NC
PE-14	60	40	-	-	NC

Fonte: NC - Não classificável

Na Figura 5. 10 apresenta-se o resultado da queima dos corpos de prova do PEAD puro ensaiado pelo método UL-94. Observa-se que a queima ocorreu por completo, até a garra de fixação do aparato de ensaio, sendo esta não classificável na norma UL 94.

**Figura 5. 10** - Resultado final do teste de flamabilidade do PEAD puro.

Na formulação PE-05, apresentado na Figura 5.11, a baixa concentração de DBDPO e trióxido de antimônio, resultou em classificação V-0, indicando que houve efeito sinérgico entre o polímero e retardantes a chama.

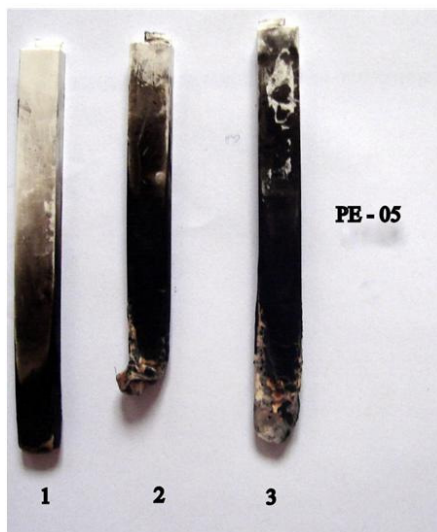


Figura 5. 11 - Ensaio para classificação UL 94 nos corpos de prova PE-05

Nos ensaios de PE-12, PE-13 e PE-14 também se averiguou que, aumentando a concentração de ATH acima de 30% massa/massa não resultou em diminuição na classificação UL 94. Para obter classificação V-0 é preciso aplicar elevadas cargas de retardantes, que por sua vez resulta em perdas nas propriedades físicas e mecânicas e intumescimento da resina polimérica (LE BRAS et al., 2005).

5.3 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA

Verifica-se na Tabela 5.5 os resultados obtidos de massa específica das matrizes determinada pelo método de empuxo hidrostático (real) e pelo método das misturas (teórica).

Ota e colaboradores (2004) aplicaram os mesmos métodos para determinação das densidades teórica e experimental do PP puro e chegaram a resultados similares ao demonstrados neste trabalho.

Tabela 5. 5 – Massa específica das formulações nas matrizes de polipropileno.

Código da amostra	Formulações				Massa específica (g/cm ³)	
	PP	ATH	Sb ₂ O ₃	DBDPO	Teórica	Real
	(% em massa)					
PP-01	100	-	-	-	0,91	0,88
PP-10	80	-	5	15	1,01	1,03
PP-15	50	30	5	15	1,28	1,33
PP-17	40	50	5	5	1,45	1,35
PP-19	50	50	-	-	1,32	1,26
				ρ (média)	1,19	1,17
				Desvio padrão	0,19	0,23

Na Figura 5.12 apresenta-se as curvas comparativas entre os valores teóricos e experimentais da densidade das misturas de polipropileno com agentes antichamas, determinados pelos métodos da lei das misturas e empuxo hidrostático, respectivamente.

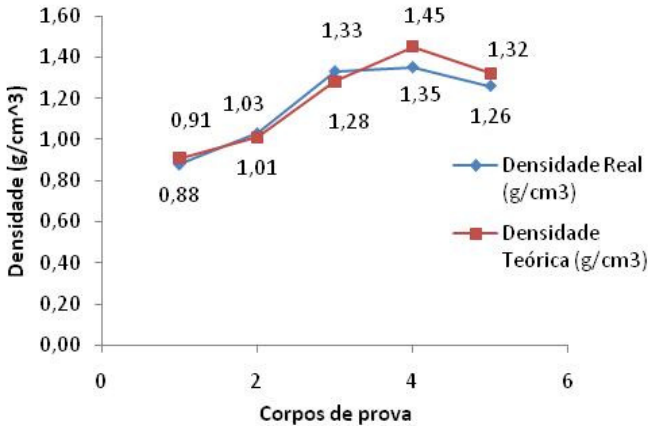


Figura 5. 12 – Massa específica do polipropileno pelos métodos experimental e teórico.

Os resultados indicam uma ótima confluência entre os resultados calculados tanto pela Equação 4.3 assim como pelo método experimental. Ambas as técnicas, demonstram eficiência na determinação das densidades das misturas, como observa-se nas curvas traçadas na Figura 5. 12.

Pode-se averiguar que a densidade aumentou proporcionalmente

ao aumento das concentrações de antichamas, que tem densidades superiores a matriz. No entanto, a partir de 30% (massa/massa) de ATH adicionado observou-se a estabilização da curva. Levando-se a ponderar que, a partir desta concentração, a densidade tende a linearização da curva, apenas com pequenas oscilações para valores superiores ou inferiores.

Embora verificam-se pequenas variações de valores em ambos os métodos, estas oscilações não foram maiores que 6,89%, o que é perfeitamente tolerável, na aplicação de técnicas teóricas vs. experimental. Segundo Torres (2007), a densidade do polietileno puro esta situada entre de 0,93 a 0,96 g/cm³, sendo que e a mesma esta em função do grau de cristalinidade conforme pode ser visto na Tabela 4. 1.

Na Tabela 5.6 verificam-se os resultados de densidade medidos nas diversas concentrações de antichamas aplicada nas matrizes de polietileno. Para determinar as densidades, aplicou-se os mesmos métodos utilizado nas determinações das matrizes de PEAD.

Tabela 5. 6 – Densidade das formulações nas matrizes de polietileno.

Código da amostra	Formulações				Densidade	
	PE	ATH	Sb ₂ O ₃	DBDPO	(g/cm ³)	
	(%) em massa				Teórica	Real
PE-01	100	-	-	-	0,95	0,94
PE-02	68	-	8	24	1,12	1,17
PE-04	80	-	5	15	1,04	1,07
PE-10	50	30	5	15	1,31	1,33
PE-13	50	50	-	-	1,35	1,34
			ρ (média)		1,15	1,17
			Desvio padrão		0,09	0,12

Observam-se na Figura 5. 13, que os valores foram ainda mais fidedignos em comparação as densidades determinadas no polipropileno. Sendo que a maior diferença entre os métodos foi identificada na formulação PE-02, com 4,27%. Pela proximidade dos resultados obtidos pelos métodos, pode-se considerar que os valores são, praticamente, os mesmos.

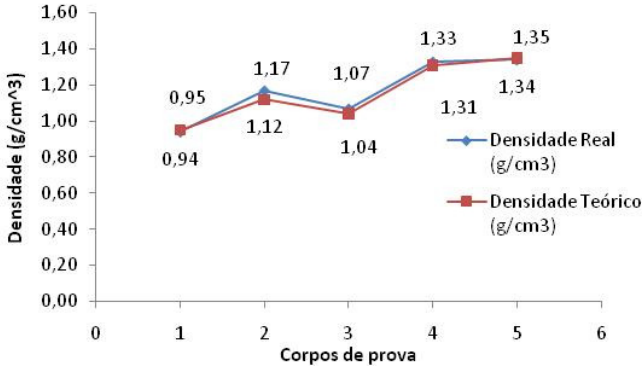


Figura 5. 13 - Determinação da massa específica do polietileno pelos métodos experimental e teórico

5.4 ENSAIOS MECÂNICOS

Na Tabela 5. 7 apresentam-se os resultados dos ensaios mecânicos de flexão executados compostos de polietileno e polipropileno com e sem retardante de chama. Os ensaios foram separados por grupamento segundo a verossimilhança obtidas nos ensaios.

Observa-se na Figura 5. 14 que com o aumento da concentração de aditivo antichamas ocasionou a diminuição da resistência flexão. Esta redução é, possivelmente, devido a formação de pontos de falhas e/ou bolhas corpos de prova durante o processamento. As falhas nas estruturas podem ter sido consequência da elevada concentração de aditivos nas formulações.

Nas formulações grupamento 3 ficou evidente as alterações em relação ao polipropileno puro das curvas de tensão máxima e módulo de elasticidade, que apresentaram valores de 42,74 a 48,42 MPa e 1587 a 1826 MPa, respectivamente. Diferentes valores de módulos são consequência direta dos diferentes tipos de ligações atômicas na matriz (CALLISTER, 2000).

A Figura 5. 14 mostra os resultados do módulo de flexão dos corpos de prova estudados. É possível verificar um aumento no valor do módulo de flexão quando aumentou-se a dosagem de antichamas, quanto maior o percentual de aditivo maior é o módulo de flexão. A consequência desta constatação é o aumento da rigidez e a diminuição da elasticidade e da flexibilidade do material.

Tabela 5.7 - Propriedades mecânicas das misturas de polipropileno.

Amostras	Grupamento	Materiais				Ensaio de Flexão	
		PP	ATH	Sb ₂ O ₃	DECA	Tensão máxima (MPa)	Módulo de flexão (MPa)
PP-01	1	100	0	0	0	36,80	1216
PP-21	2	95	0	5	0	53,34	1518
PP-20		85	0	15	0	53,44	1575
PP-06	3	90	0	5	5	48,42	1587
PP-02		90	0	10	0	45,50	1644
PP-05		80	0	10	10	46,85	1664
PP-03		80	0	20	0	42,74	1754
PP-04		70	0	30	0	45,31	1826
PP-07		60	0	10	30	44,98	1796
PP-10		80	0	5	15	48,38	1527
PP-13	4	70	10	5	15	47,00	1656
PP-09		68	0	8	24	46,01	1579
PP-11	5	60	0	16	24	47,04	1698
PP-14		60	20	5	15	46,12	2174
PP-16		58	10	8	24	43,41	3047
PP-12		52	0	24	24	57,15	2702
PP-15		50	30	5	15	43,41	3047
PP-08	6	52	0	12	36	38,62	2004
PP-19	7	50	50	0	0	42,01	3276
PP-17		40	50	5	5	41,25	3447
PP-18		40	60	0	0	38,58	3908

Observou-se no grupamento 5, de acordo com as curvas força vs deformação que os corpos de prova apresentaram alta fragilidade e relativamente alta facilidade de rompimento. O que não é característico do polipropileno que apresenta alto grau de deformação plástica (CALLISTER, 2000).

A incidência de bolhas também foi detectado em diversas formulações do grupamento 4 ao 7. As formações de bolhas estão diretamente ligadas as altas concentrações de antichamas adicionadas as misturas. Conforme observa-se, principalmente nas formulações PP-17, PP-18 e PP-19 na Tabela 5. 4 e nas formulações PE-12, PE-13 e PE-14 apresentadas na Tabela 5. 4.

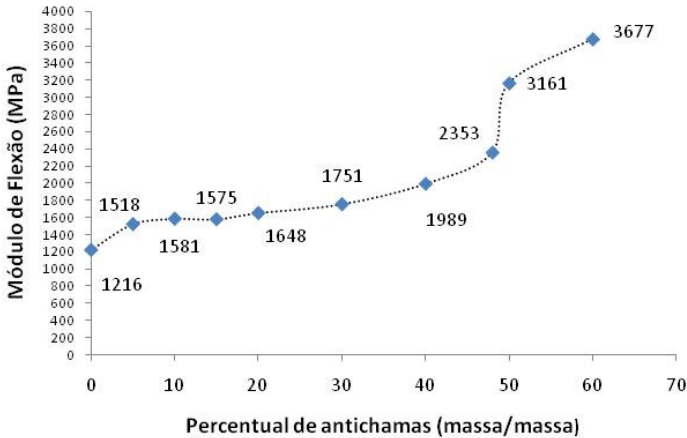


Figura 5. 14 - Gráfico do Módulo de Flexão vs concentração de antichamas no PP.

Alguns dos corpos de prova romperam-se durante os ensaios, como é o caso de PP-07, PP-08 e todos demais grupamento 7. Este fenômeno ocorreu devido a alta carga de aditivo antichamas.

Observou-se que a proporção de antichamas influenciou na resistência a flexão dos compostos, pela Tabela 5. 7 observa-se que as cargas aplicadas nos diferentes grupamentos apresentam valores próximos ao do polipropileno puro enquanto que o módulo de elasticidade cresce abruptamente com o aumento da proporção de aditivo.

Os corpos de prova do grupamento 7 apresentaram reduzidas deformações plásticas nos ensaios, caracterizando-os como materiais frágeis e de baixa ductilidade (CALLISTER, 2000). Comportamento distinto do apresentado pelo grupamento 1 em que o polipropileno fora processado sem aditivação de antichamas.

Os resultados dos ensaios de flexão do polietileno são demonstrados na Tabela 5. 8 e no gráfico da Figura 5. 15. O módulo de flexão do polietileno alta densidade apresentou as mesmas características do polipropileno, ou seja, o aumento da carga de aditivo provocou elevação do módulo de flexão. Por conseguinte, podemos estender analogia desenvolvida para o polipropileno para o polietileno.

Tabela 5. 8 - Propriedades mecânicas das misturas de PEAD sob ensaios de tração.

Cód amostra	Materiais				Ensaio de Flexão	
	PP	ATH	Sb ₂ O ₃	DECA	Tensão máxima (MPa)	Módulo de flexão (MPa)
PE-01	100	00	00	00		
PE-02	68	00	08	24	26,90	904
PE-03	74	00	6,5	19,5	26,92	904
PE-04	80	00	05	15	26,45	857
PE-05	85	00	05	10	27,58	899
PE-06	75	00	10	15	27,19	868
PE-07	70	00	15	15	27,95	974
PE-08	70	10	05	15	29,61	1150
PE-09	60	20	05	15	30,22	1346
PE-10	50	30	05	15	31,22	1685
PE-11	58	10	08	24	29,95	1295
PE-12	50	40	05	05	32,19	1845
PE-13	50	50	00	00	31,07	2042
PE-14	60	40	00	00	31,06	1572

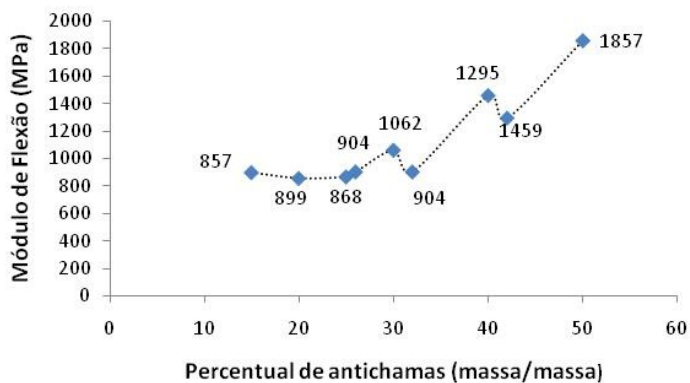


Figura 5. 15 - Gráfico do Módulo de Flexão vs. concentração de antichamas no PEAD.

A resistência a tração apresentou variação pouco significativa para todos os ensaios. Mas por outro lado o material mostrou baixa ductilidade, elevada rigidez, o que não é característico do polietileno, implicando em rompimentos dos corpos de prova com certa frequência.

5.4.1 Ensaios de tração

Na Tabela 5.9 apresenta-se os resultados médios dos ensaios de tração das misturas de antichamas com o polipropileno. A incorporação dos antichamas, em geral, ocasionou redução na resistência à tração. Para os corpos de prova aditivados com DBDPO e Sb_2O_3 ocorreu decréscimo de 19,50% e quando aumentado as concentrações de aditivos a redução foi de 36,60%. Para as misturas aditivadas com ATH também apresentaram decréscimo significativo acima de 26% em comparação ao polipropileno puro. Uma das prováveis justificativas para as perdas nas propriedades mecânicas é devido a pouca interação entre as partículas de polímero com os retardantes a chama que apresentam-se na forma física de pó, enquanto o polipropileno é formado de grânulos. Assim sendo, acaba não ocorrendo uma interação físicas entre os compostos durante o processamento. A falta de interação entre os compostos pôde ser vista a olho nu, sem auxílio de equipamentos de varredura eletrônica (MEV). Rosa e colaboradores (2001) observaram efeito semelhante em seu trabalho, quando aditivaram amido em policaprolactona (PCL).

Tabela 5.9 - Resultados médios dos ensaios mecânicos das formulações de PP e seus respectivos desvios padrões.

Cód amostra	Materiais				Tensão (MPa)	Defor. Específica (%)
	PP	ATH	Sb_2O_3	DBDPO		
PP-01	100	0	0	0	26,35 ($\pm 1,97$)	33,13 ($\pm 3,97$)
PP-10	80	0	5	15	21,21 ($\pm 0,54$)	18,06 ($\pm 3,50$)
PP-09	68	0	8	24	16,70 ($\pm 1,72$)	14,31 ($\pm 3,23$)
PP-15	50	30	5	15	19,65 ($\pm 1,08$)	5,98 ($\pm 1,24$)
PP-19	50	50	0	0	19,29 ($\pm 1,05$)	12,96 ($\pm 3,63$)

Sain et al (2004) observaram impacto negativos nas propriedades mecânicas de tensão e flexão de polipropileno quando aditivados com

retardantes de chama de hidróxido de magnésio, apesar da presença de agente compatibilizante na mistura. A redução chegou a apresentar-se 15 a 17% menor em comparação ao composto sem aditivos. De acordo com Sain (2004), isto pode ser atribuído a pobre compatibilidade do aditivo com a poliolefina. Polietileno de alta densidade apresentou boas propriedades de resistência à tração e ductilidade a temperatura ambiente

Na Tabela 5.10 mostra-se os resultados médios dos testes mecânicos do polietileno ensaios de tração para o PEAD puro e seus compostos aditivados. O Polietileno de alta densidade apresenta boas propriedades de resistência à tração e ductilidade a temperatura ambiente (Guimarães et al, 2002). No entanto nota-se na Tabela. 5.10 que, após aditivado, o polietileno apresentou redução severa na deformação específica, chegando a 63% quando aditivada com ATH.

Uma justificativa para o decréscimo da resistência mecânica é a presença de bolhas de ar na matriz e também a fraca adesão carga/matriz, tornando-a menos resistente quando aplicado uma força. Ramazani (2008) e colaboradores citam que o decréscimo ocorre devido a existência de cavidades ou regiões porosas no interior das amostras, tornando-a menos resistente.

Os compostos aditivados com cargas superiores a 20% apresentaram baixa ductibilidade e decréscimo na resistência a ruptura, que vai a contraposição da teoria apresentada por Canevarolo (2003), que cita o polietileno que como apresentando baixa tensão de escoamento, porem elevada elongação e tensão no ponto de ruptura.

Tabela 5. 10 - Resultados médios dos ensaios mecânicos das formulações de PEAD e seus respectivos desvios padrões.

Cód amostra	Formulações				Tensão (MPa)	Defor. Específica (%)
	PP	ATH	Sb ₂ O ₃	DBDPO		
PE-01	100	0	0	0	22,00 (±1,11)	65,87 (±3,51)
PE-02	68	0	8	24	19,80 (±0,43)	43,23 (±5,19)
PE-04	80	0	5	15	18,43(±0,54)	31,82 (±10,72)
PE-10	50	30	5	15	18,88 (±1,76)	23,94 (±9,68)

5.5 ESTABILIDADE OXIDATIVA DAS MATRIZES (OIT)

A determinação da estabilidade termoxidativa dos corpos de prova de polipropileno e demais composições aditivadas com antichamas foram avaliadas pelo tempo de indução oxidativa (OIT) via instrumento DSC. Os resultados do OIT estão apresentados na Tabela 5.11. Observa-se que os tempos de oxidação apresentaram melhora no desempenho de mais de 50% em comparação ao corpo de prova 100% PP, indicando ocorreu interação entre os radicais livres do polímero com os aditivos antichamas empregados. Todos os corpos de prova apresentaram aumento do tempo de oxidação indicando a eficiência dos aditivos.

Tabela 5. 11 - Valores de tempo de indução oxidativa do PP e misturas com antichamas (massa das amostras entre 2,0 e 3,5 mg).

Cód amostra	Materiais				OIT (s)
	PP	ATH	Sb ₂ O ₃	DBDPO	
PP-10	80	0	5	15	345
PP-15	50	30	5	15	322
PP-19	50	50	0	0	276
PP-09	68	0	8	24	276
PP-17	40	50	5	5	253
PP-01	100	0	0	0	230

O complexo formado pela queima dos compósitos de polipropileno com ATH, Sb₂O₃ e DBDPO inibiram o processo de degradação do polipropileno. Desta forma, o macrorradical da poliolefina (ver reações 3.1 a 3.3) fica susceptível aos aditivos e por consequência inibindo a degradação oxidativa.

O melhor desempenho alcançado foi no experimento PP-10, em que aditivou-se DBDPO em conjunto com trióxido de antimônio. Dando resultados em concordância com o mencionado por Gachter (1993) e demonstrados nas reações 3.1 a 3.4.

Yildiz e colaboradores. (2009) aplicaram borato de zinco (4ZnO·6B₂O₃·7H₂O) ao poliuretano objetivando dar-lhe estabilidade a termooxidação e estabilidade a fotooxidação e conseguiram resultados significativos. De acordo com alguns trabalhos desenvolvidos (AMMALA et al., 2002): (MILLS, 1995) propuseram que o borato de zinco confere ao material resistência a degradação oxidativa. A principal

razão para a estabilização oxidativa é a presença de ZnO presente na estrutura molecular do borato. O óxido de zinco é usado como antioxidante em muitas formulações de cosméticos, assim como é aplicado como estabilizante a luz em polímeros. Yildiz e colaboradores conseguiram alcançar excelentes resultados de OIT, de 190 s do PU puro para 243 segundo do PU com 7% de borato de zinco. Além disso, alcançaram resultados expressivos nos ensaios de queima horizontal, aumento do tempo de queima em até 460% e relação ao poliuretano não aditivado.

Na Tabela 5.12 estão apresentados os resultados de IOT para o polietileno e suas diversas misturas com ATH, DBDPO e Sb_2O_3 . Por meio dos valores demonstrados na tabela observa-se a redução do tempo de oxidação do PE misturado com agentes antichamas, chegando a melhoras com até 38% em relação ao polietileno puro. No entanto ficaram abaixo dos resultados alcançados no polipropileno. Mas vale enfatizar que também observou-se a mesma sincronia dos aditivos DBDPO e trióxido de antimônio formando o decabromo de antimônio onde o bromo capta o radical livre de hidrogênio formando ácido bromídrico e por consequência inibe a decomposição do polímero.

Tabela 5. 12 - Valores de OIT do PEAD e misturas com antichamas.

Cód amostra	Formulações				OIT (s)
	PP	ATH	Sb_2O_3	DBDPO	
PE-02	68	0	8	24	414
PE-04	80	0	5	15	345
PE-10	50	30	5	15	322
PE-13	50	50	0	0	322
PE-01	100	0	0	0	299

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foram estudadas e aferidas diversas concentrações e retardantes antichamas, sendo que foram determinadas as melhores concentrações para aditivação em resinas poliméricas de polipropileno e polietileno alta densidade. Também foi investigado o comportamento mecânico por flexão e ensaios de tração, assim como, foi classificado a flamabilidade segundo a norma UL 94 e investigado o tempo induzido de oxidação.

Pelas análises de DSC foi observado que o grau de cristalinidade do material sofreu severa redução, assim como apresentou redução na resistência mecânica. A redução da cristalinidade dá-se pela formação de camadas interfaciais na matriz polimérica e pelo aumento da carga orgânica e/ou inorgânica no composto. Nos corpos de prova contendo ATH foram os que apresentaram maior redução na cristalinidade sendo evidenciando a liberação de água do ATH juntamente com perdas de massa.

Nas concentrações acima de 20% de ATH foram as que apresentaram maiores dificuldades de homogeneização e pode-se observar que nos ensaios mecânicos de flexão tiveram perdas significativas e o mesmo ocorreu na resistência a tração. Os resultados dos testes de tração evidenciaram as perdas de resistência das matrizes de PP e PEAD aditivadas, sendo conseqüência da heterogeneidade das matrizes. É provável que isto tenha ocorrido pelas altas concentrações de anti chama, nas composições superiores à 20%. Já em concentrações inferiores a 20%, as perdas decorrentes das aditivações foram menos acentuadas. Verificou-se que o emprego de altas concentrações de ATH não resultam em bons resultados de classificação V-0.

Já os resultados de densidade indicaram uma grande elevação da densidade para concentrações superiores a 20% de antichamas, chegando a 30% em relação as matrizes puras, fugindo das características intrínsecas das resinas poliméricas. Isto nos leva a crer que as partículas de antichamas ocuparam as regiões amorfas da poliolefina tornando-a com maior densidade e, por conseguinte, compactando as matrizes diminuindo a mobilidade das moléculas com conseqüente redução na ductibilidade do PP e do PEAD, fato este comprovado pelos ensaios mecânicos.

Os resultados mostraram que os retardantes de chama apresentaram excelente resultados na classificação UL 94, em concordância com alguns trabalhos desenvolvidos para outros tipos de

matrizes poliméricas que mostraram com resultados semelhantes. Pelos estudos realizados concluiu-se que é possível alcançar V-0 por meio do uso de DBDPO e trióxido de antimônio, aplicando concentrações relativamente baixas destes compostos. O uso balanceado de DBDPO, trióxido de antimônio e ATH agregam valor sinérgico ao material e causam menores perdas das propriedades mecânicas e agrega a poliolefina propriedades de material anti chama.

Em síntese, o presente trabalho demonstrou que os antichamas aplicados em parcimônia e a baixas concentrações acarretam em reduzidas perdas de características mecânicas das matrizes. Os resultados apresentados de redução de flamabilidade foram promissores e evidenciaram o efeito sinérgico e aditivo entre os retardantes a chama halogenados e não halogenados, embora os ensaios mecânicos tenham apresentados resultados de perdas desta propriedade, é possível sem sobra de dúvida conseguir reduzir ao mínimo as perdas e maximizar os resultados mecânicos das matrizes.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Como proposta para continuidade do trabalho e futuras pesquisas sugere-se a incorporação de agentes compatibilizantes de diferentes propriedades aditivas para facilitar a interação entre a matriz polimérica com o agente anti chama. Sugere-se também o uso de uma extrusora dupla rosca, objetivando-se melhor homogeneidade nas matrizes, reduzindo a formação de campos de maiores concentrações de polímero ou anti chama.

Sugere-se fazer o uso de retardantes a chama derivados de hidróxido de magnésio, pois o mesmo apresenta temperatura de degradação superior ao hidróxido de alumínio.

REFERÊNCIAS

AMMALA A. [et al.] Degradation studies of polyolefins incorporating transparent nanoparticulate zinc oxide UV stabilizers [Artigo] // Journal Nanoparticles. - 2002. - Res 2002;4(1-2):167-74.

ARAÚJO Pedro H. H. e ROMIO Ana Paula Polímeros e Reações de Polimerização [Relatório] : Apostila de Processos Poliméricos. - Florianópolis : [s.n.], 2006. - pp. 1 -151.

AZEVEDO Márcio Retardantes de chama - Descaso legislativo e falta de informação dos consumidores mantêm consumo de plásticos antichama em baixa no Brasil. [Artigo] // Plástico Moderno. - São Paulo : [s.n.], junho de 2008. - QD Ltda. - n. 404. - pp. xxx - xxx.

BALOW Michael J. Global trends for polypropylene [Livro]. - Michigan, USA : Marcel Dekker, Inc, 2003.

BARBOZA Ana C. B. and PAOLI Marco A. de. Polipropileno carregado com microesferas ocas de vidro (glass bubbles) : Obtenção de espuma sintática. [Journal] // Polimeros : Ciência e Tecnologia. - Campinas - São Paulo : [s.n.], 2002. - n. 02 : Vol. 12. - pp. 130 - 137.

BARRA et al Guilherme M. O. Blendas de poliamida 6/elastômero: Propriedades e influência da adição de agente compatibilizante. [Journal] // Polímeros: Ciência e Tecnologia. - São Carlos : [s.n.], 2003. - n. 02 p. 94 - 101 : Vol. 13.

BEACH Mark W. et al. Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives. [Artigo] // Polymer Degradation and Stability. - Midland ; Michigan ; Louisiana - Estados Unidos : Elsevier, 2008. - pp. 1664 - 1673, Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/polydegstab>>. Acesso em: 10 de outubro 2008.

BILLMEYER Fred W. Textbook of polymer science [Livro]. - New York : John Wiley & Sons, 1984. - Vol. 1 : pp. 578 - 579.

BROWN , E. N., SOTTOS N. R. e WHITE S. R. Fracture testing of a self-healing polymer composite [Artigo] // Experimental Mechanics :

An International Journal. - Illinois : [s.n.], Dezembro de 2002. - ed. 4. - Vol. 42. - pp. 372 - 379.

BRYDSON John Plastics Materials [Livro]. - Oxford : Butterworth Heireman, 2000. - 7. ed : pp. 104 - 109.

CALLISTER Willian D. Fundamentals of materials science and engineering [Livro]. - New York, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2000. - 5a Ed..

CANEVAROLO Sebastião V. et al. Técnicas de caracterização de Polímeros. [Livro]. - São Paulo : Editora Artliber, 2003. - Vol. único.

CARVALHO B. M. and BRETAS R. E. S. Polipropilenos modificados com ácido acrílico e anidrido maleico [Artigo] // Polímeros: Ciência e Tecnologia. - São Carlos, SP. : [s.n.], 2006. - nº 4. - Vol. vol. 16. - pp. p. 305-311.

CHENG et al Xi-e Synthesis and properties of silsesquioxane-based hybrid urethane acrylate applied to UV-curable flame-retardant coatings. [Artigo] // Progress in Organic Coatings. - Hefei - China : Science Direct, 2008. - pp. xxx - xxx, Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/porgcoat>>. Acesso em: 20 de outubro 2008.

CHIRICO et al A. de. Flame retardants for polypropylene based on lignin. [Artigo] // Polymer Degradation and Stability. - Milão, Italia : Elsevier, agosto de 2002. - Vol. 79. - pp. 139 - 145.

CHOY Yoo Sung [et al.] Halogen-free flame retarding NBR/GTR foams. [Artigo] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - Gwangin - Republica da Korea : Science Direct, Dezembro de 2007. - pp. 287 - 395.

COSTA Dilma A. e REDIGHIERI Karla I. Compósitos de polietileno reciclado e partículas de madeira de reflorestamento tratadas com polietileno modificado. [Artigo] // Polimeros : Ciência e Tecnologia. - Rio de Janeiro : [s.n.], 2008. - n. 1 : Vol. 18. - pp. 5 - 11.

COUNCIL DIRECTIVE 67/548/EEC On the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification,

packaging and labelling of dangerous substances. [Conferência] // Off. J. Eur. Commun, L. 196. - 1967. - 1..

COUNCIL DIRECTIVE 76/769/EEC. On the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the member states relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. [Conferência] // Off. J. Eur. Commun, L262. - 1976. - 201.

COUTINHO Fernanda M. B., MELLO Ivana L. e SANTA MARIA Luiz C. de Polietino: Principais tipos, propriedades e aplicações [Artigo] // Polímeros: Ciência e tecnologia. - Rio de Janeiro, RJ : [s.n.], 2003. - Vol. 13. - pp. 1-13.

DAIMATSU et al Kazuki. Preparation and Physical Properties of Flame Retardant Acrylic Resin Containing nano-sized Aluminum Hydroxide. [Artigo] // Polymer Degradation and Stability. - Nagoya - Japão : Elsevier, Maio de 2007. - pp. 1433 - 1438.

EUROPEAN CHEMICALS BUREAU Review on production processes of decabromodiphenyl ether (DECABDE) used in polymeric applications in electrical and electronic equipment, and assessment of the availability of potential alternatives of DECABDE. [Relatório] / ISSN 1018-5593EUR 22693 EN. - 2007.

FREEDONIA, Group. Annual growth of 4.7% forecast for flame retardants. [Online] // Additives for Polymer. - The Freedonia Group, Março de 2008. - acesso em 10 de Janeiro de 2009. - <http://www.freedoniagroup.com>.

GACHTER R. H. Muller Plastics additives handbook : stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics [Livro]. - Munich ; Viena ; New York ; Barcelona ; Hanser ; Cincinnati. : Hanser/Gardner Publications., 1993. - 4 ed, p. 709 - 772.

GALLO Jorge B. e AGNELLI José A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. [Artigo] // Plástico Industrial. - [s.l.] : Aranda, Março de 2001. - n. 31 : Vol. 03. - pp. 162 - 183. - ano III.

GLODEK Terese E. [et al.] Properties and performance of fire resistant eco-composites using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) fire retardants [Periódico]. - 2008. - Department of the Army, US Army Research Laboratory, USA.

GRAND Arthur F. e WILKIE Charles A. Fire retardancy of polymeric materials [Livro]. - New York : Marcel Dekker, Inc., 2000.

GU et al J. Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings. [Artigo] = Science Direct // Surface & Coatings Technology. - Shannxi Province - China : [s.n.], março de 2007. - pp. 7835 - 7841.

GUIMARAES Maria José O. C., ROCHA Marisa C. G. e COUTINHO Fernanda M. B. Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Elastômero Metalocênico: 1. Propriedades Mecânicas e Características Morfológicas [Artigo] // Polímeros: Ciência e Tecnologia. - Itatiba - SP : [s.n.], 2001. - 2 : Vol. 11. - pp. 82 - 88.

HASTIE J. W. Molecular basis on glame inhibition. [Livro]. - [s.l.] : J. Res. Nat. Bur. Stand., 1973. - 6 : p. 733. - A77.

HAURIE et al Laia. Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures [Artigo] // Polymer Degradation and Stability. - Barcelona - Espanha ; Alès Cedex - França : Polymer Degradation and Stability, Fevereiro de 2007. - pp. 1082 - 1087.

HELLERICH Walter, HARSCH Gunther e HAENLE Siegfried Guia de materiales plásticos - Propriedades, ensayos, parametros [Livro]. - Barcelona - Espanha : Hanser, 1992.

HORROCKS A R e PRICE D. Fire retardant materials [Livro]. - Cambridge England : Woodhead Publishing Limited, 2001.

HOWELL Bob A. Development of additives possessing both solid-phase and gas-phase flame retardant activities. [Artigo] // Polymer Degradation and Stability. - Michigan - Estados Unidos : Science Direct, 2008. - pp. 01 -06, Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/polydegstab>>. Acesso em: 10 de

outubro 2008.

ICL PRODUCTS Industrial launches flame retardant for flexible polyurethane [Artigo] // Additives for Polymers. - 2006. - 11. - p. 2 - 3, 2006 : Vols. novembro - 2006.

JIN et al D. Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal Mg(OH)₂ nano-flake as a flame retardant. [Artigo] // Materials Chemistry and Physics. - Hangzhou - China : Science Direct, Julho de 2008. - pp. xxx - xxx.

JUHASZ Albert L., SMITH Euan e WEBER John. Brominated flame retardants - Safety at what cost? [Online]. - Centre for environmental risk assessment and remediation, University of South Australia, Mawson Lakes - Australia., 01 de Dezembro de 2007. - Acesso em 05 de fevereiro de 2009. - <http://thelancet.com>.

JUNG et al Jaehak Rapid identification of brominated flame retardants by using direct exposure probe mass spectrometry. [Artigo] // Microchemical Journal. - Daegu - Korea : [s.n.], 2008.

KEMMLEIN Sabine, HERZKE Dorte e LAW Robin J. Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH-regulation and determination in materials [Artigo] // Journal of Chromatography A. - Berlin - Alemanha : [s.n.], 2008. - pp. xxx - xxx. - Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/chroma>>. Acesso em: 06 maio 2009..

KOREN K. Mann et. Antimony trioxide - induced apoptosis is dependent on SEK1/JNK signaling. [Artigo] // Toxicology Letters. - Montreal - Canada : [s.n.], June de 2006. - Vol. 160. - pp. 158 - 170.

LE BRAS Michel [et al.] Fire retardancy of polymers - New applications of mineral fillers [Livro]. - Cambridge, UK : Athenaem Press Ltd, 2005.

LEE Robert E., HALLENBECK Donald e LIKENS Jane Stabilization of flame-retarded polypropylene [Livro]. - Indiana, USA : West Lafayette, 2003.

LEWIN M. Proceedings of the European meeting on fire retardancy and protection of materials [Relatório] / Federal Institute for Materials

Research and Testing - BAM. - Berlin : [s.n.], 2005. - (1.0.1).

MARCONDES Cláudio [et al.] Nanocompósitos de polipropileno com propriedades de retardância de chama [Conferência] // 4 CONGRESSO DA INDÚSTRIA QUÍMICA DO MERCOSUL e 8 CONGRESSO BRASILEIRO DE PETROQUÍMICA. - Rio de Janeiro - Brasil. anais : [s.n.], 2008. - pp. 1 - 5.

MILLS KR. Ultraviolet light stabilizer combination for polymers [Artigo] // U.S. Patent. - 1995. - 4.076.689.

MOURITZ A. P. e GIBSON A. G. Fire Properties of Polymer Composite Materials [Livro]. - Dordrecht, The Netherlands : Speingwe, 2000!. - Vol. Volume 143.

NACHTIGALL et al Sônia M. B. Macromolecular coupling agents for flame retardant materials [Artigo] // European Polymer Jornal. - Porto alegre - Brasil : Science Direct, 2005. - pp. xxx - xxx, Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/europolj>>. Acesso em: 20 de outubro 2008.

NUNES Edilene de Cássia D., BABETTO Alex S. e AGNELLI José Augusto M. Correlação entre o comportamento termooxiativo do polipropileno (PP) e do Polietileno de baixa densidade (PEBD) e o tipo de tratamento superficial do negro do fumo [Artigo] // Polímeros: Ciência e tecnologia. - São Carlos, SP : [s.n.], abr/jun de 1997.

OTA W. N., SATYANARAYANA K. G. and AMICO S. C. Influência das condições de injeção em compósitos de polipropileno/fibra de vidro. Parte I : Propriedades gerais [Conferência] // XV COBEQ - A Engenharia Química e o crescimento sustentável. - 2004.

PAIVA Lucilene B. de. Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno grafitizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica. [Relatório] : Dissertação de mestrado / Engenharia Química ; UNICAMP. - Campinas : [s.n.], 2006.

PUBRASIL Painel frigorífico com retardantes de chama [Artigo] // Poliuretano – Tecnologia & Aplicações. - São Paulo : Ed. do Administrador, junho / julho de 2007. - ano V : Vol. 25. - pp. xxx - xxx.

RABELLO Marcelo Aditivação de polímeros [Livro]. - São Paulo - Brasil : Artliber, 2000. - pp. 117 - 142.

RAMAZANI et al S. A. Investigation of Flame Retardancy and Physical-mechanical Properties of Zinc Borate and Aluminum Hydroxide Propylene Composites. [Artigo] // Materials & Design. - Tehran - Iran : Elsevier, abril de 2007a. - Vol. 29. - pp. 1051 - 1056.

RAMAZANI S.A. Ahmad [et al.] Investigation of flame retardancy and physical–mechanical properties of zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites [Artigo] // Materials and Design. - 2008b. - pp. 1051–1056.

RAMIS Luciana Bortolin. Compósitos termoplásticos contendo fosfatos e fosfonatos lamelares de zircônio e titânio. [Relatório] : Dissertação (mestrado em engenharia química) / Engenharia Química ; Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. - Rio de Janeiro : [s.n.], 2007.

RAUWENDALL Chris Conceito sobre projetos de roscas para extrusão [Periódico] // Polímeros: Ciência e Tecnologia. - São Paulo : [s.n.], jan/mar de 1993. - Texto original em inglês publicado nos anais do la Congresso Brasileiro do Polimeros. São Paulo, Nov (1991).

REDIGHIERI K. I., K. I. e Costa D. A, Compósitos de polietileno reciclado e partículas de madeira [Artigo] // Polímeros: Ciência e Tecnologia. - Rio de Janeiro, RJ, Brasil : [s.n.], 2008. - nº 1. - Vol. Vol. 18. - pp. p. 5-11.

ROMAN Ademar. Transformação do polietileno. [Livro]. - São Paulo : Érica, 1995. - pp. 145 - 181.

SAIN M. [et al.] Flame retardant and mechanical properties of natural fibre–PP composites containing magnesium hydroxide [Artigo] // Polymer Degradation and Stability. - Faculty of Forestry, University of Toronto, Toronto, ON, Canada, M5S 3B3 : [s.n.], 2004. - 83. - pp. 363–367.

SANT'ANNA José Paulo. Retardantes à chama - Legislação omissa inibe a propagação desses aditivos. [Artigo] // Plástico Moderno. - São Paulo : Editora QD Ltda., janeiro de 2004. - n. 351 : Vol. 33. - pp. 26 - 32. - disponível on line

<<http://www.plastico.com.br/revista/pm351/retardantes1.htm>>.

SCHWARCZM Joseph

HPPP://www.freepatentsonline.com/3945974.html [Online] // Smoke suppressants for halogen-containing plastic compositions. - Highland Park, março 15, 2005. - dezembro 14, 2008. - www.freepatentsonline.com.

SETSUO Iwakiri [et al.] Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira. [Periódico] // Sociedade de Investigações Florestais. - Viçosa - MG : [s.n.], 2008. - pp. P. 299-310.

SINO RETO Maria Aparecida de Master de aditivos - Produção ainda é tímida. [Periódico] // Plástico Moderno. - [s.l.] : Aranda, junho de 2002a. - 332 : Vol. 32. - pp. 26 - 28.

SINO RETO Maria Aparecida de Plásticos de engenharia - Corrida tecnológica impulsiona as resinas de alto desempenho. [Periódico] // Plástico Moderno. - [s.l.] : Aranda, Junho de 2002b. - n. 31 : Vol. 3. - pp. 8 - 24.

SINO RETO Maria Aparecida de Plásticos Especiais - Formulações aprimoram o desempenho das resinas. [Artigo] // Plástico Moderno. - São Paulo : Editora QD Ltda., 2003. - n. 346, p. 6 - 16. : Vol. 33.

TORRES Amélia A. U. Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo [Relatório] : Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) / Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia ; Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. - Rio de Janeiro, RJ : [s.n.], 2007. - Orientador: José Roberto Moraes d'Almeida.

TROITZSCH Jurgen. Rigidez nas normas de segurança impulsiona o desenvolvimento dos agentes antichama [Artigo] // Plástico Industrial. - [s.l.] : Aranda, novembro de 2004. - n. 75 : Vol. 7. - pp. 30 - 37.

UL 94 Underwriters Laboratories Inc. Tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances. - outubro de 1996. - ed. 5. - pp. 14 - 17.

VELASCO J. I., MORHIANA C. e MARTÍ Neza A. B. The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and [Artigo] // Polymer. - Valladolid, Barcelona - Spain : [s.n.], setembro de 2002. - Vol. 43. - www.elsevier.com/locate/polymer.

XANTHOS Marino Functional fillers for plastics [Livro]. - Newark : Wiley-VCH, 2005.

YILDIZ Basar, SEYDIBEYOGLU M. Ozgur e GUNER F. Seniha Polyurethane-zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy [Artigo] // Polymer Degradation and Stability. - Istanbul, Turquia : [s.n.], abril de 2009. - 94. - pp. 1072-1075.