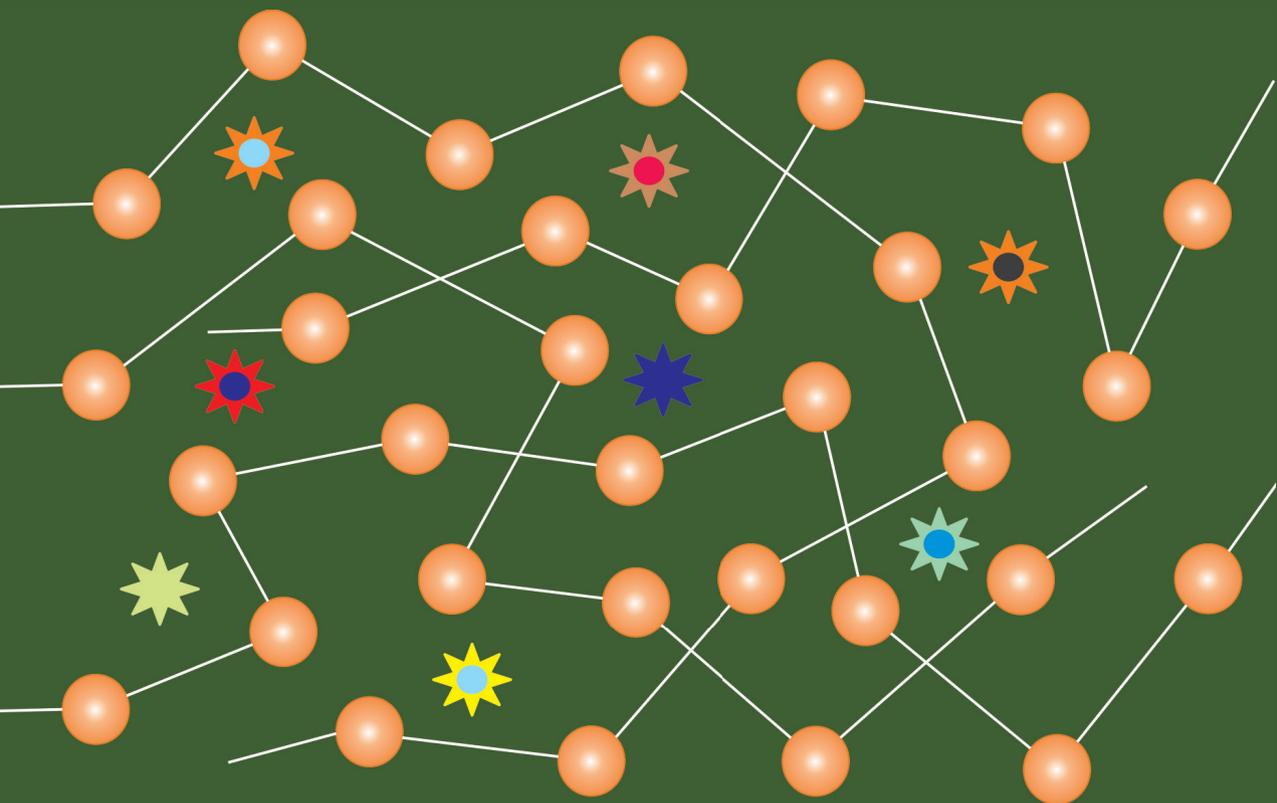


ADITIVAÇÃO DE TERMOPLÁSTICOS

Marcelo Rabello
Marco-Aurelio De Paoli



Artliber
EDITORA



Marcelo Rabello
Marco-Aurelio De Paoli

Aditivação de Termoplásticos

Artliber
EDITORA



Sumário

Introdução, 13

- 1.1 - Os aditivos e a evolução dos polímeros, 13
- 1.2 - Polímeros, aditivos e o ambiente, 16
- 1.3 - Importância técnica e mercadológica dos aditivos, 20
- 1.4 - Requisitos gerais dos aditivos, 23
- 1.5 - Tipos e classificação, 24
- 1.6 - Tendências atuais e futuras, 33
- 1.7 - Referências, 34

Aspectos difusionais e toxicológicos dos aditivos, 35

- 2.1.2 - Migração interna de aditivos, 37
- 2.1.3 - Migração para outra fase presente no polímero, 41
- 2.1.4 - Migração para o meio externo, 42
- 2.1.5 - Exsudação e eflorescência, 48
- 2.3 - Riscos toxicológicos relacionados ao uso de aditivos, 49
- 2.4 - Referências, 56

Preparação de formulações, 59

- 3.1 - Importância da preparação, 59
- 3.2 - Métodos de preparação de formulações, 65
 - 3.2.1 - Armazenamento e dosagem, 67
 - 3.2.2 - Pré-mistura, 68
 - 3.2.3 - Mistura dispersiva e preparação de concentrados, 71

3.3 - Sistemas heterofásicos: cargas, compósitos, nanocompósitos, agentes de reforço, etc., 76

3.4 - Mistura intensiva em borracha e elastômeros, 79

3.5 - Referências, 82

Aditivos protetores, 83

4.1 - Antioxidantes, fotoestabilizantes e desativadores de metais, 83

4.1.1 - As reações de degradação química, 83

4.1.2 - Antioxidantes, 95

4.1.3 - Fotoestabilizantes, 103

4.1.4 - Desativadores de metais, 109

4.2 - Antiácidos e estabilizantes para PVC, 112

4.3 - Avaliação do efeito dos estabilizantes, 115

4.5 - Referências, 122

Aditivos protetores - outros efeitos, 125

5.1 - Antimicrobianos, 125

5.1.1 - Significado e importância, 125

5.1.2 - Tipos e modo de atuação, 128

5.1.3 - Avaliação da ação antimicrobiana, 134

5.2 - Retardantes de chama, 136

5.2.1 - Princípios básicos da combustão, 136

5.2.2 - Importância e requisitos dos aditivos antichama, 140

5.2.3 - Tipos e modo de atuação, 143

5.2.4 - Supressores de fumaça, 151

5.2.5 - Métodos de avaliação da ação anti-chama, 153

5.3 - Referências, 157

Aditivos de processamento, 159

6.1 - Plastificantes, 159

6.1.1 - Requisitos de qualidade dos plastificantes, 163

- 6.1.2 - Compatibilidade plastificante-polímero, 166
- 6.1.3 - Mecanismos de plastificação, 169
- 6.1.4 - Funções tecnológicas e efeitos dos plastificantes, 173
- 6.1.5 - Métodos de incorporação dos plastificantes, 181
- 6.1.6 - Tipos de plastificantes, 182
- 6.2 - Lubrificantes, 190
 - 6.2.1 - Mecanismos de atuação, 192
 - 6.2.2 - Ensaios laboratoriais com lubrificantes, 196
 - 6.2.3 - Tipos de lubrificantes, 206
- 6.3 - Agentes desmoldantes, deslizantes e antibloqueio, 208
 - 6.3.1 - Agentes desmoldantes, 208
 - 6.3.2 - Agentes deslizantes e antibloqueio, 210
- 6.4 - Auxiliares poliméricos de fluxo, 212
- 6.5 - Referências, 214

Aditivos modificadores de propriedades, 217

- 7.1 - Agentes reticulantes, 217
- 7.2 - Antiestáticos e antifogging, 227
 - 7.2.1 - Antiestáticos, 227
 - 7.2.2 - Antifogging, 239
- 7.3 - Agentes de cor ou colorantes, 243
- 7.4 - Nucleantes, 267
- 7.5 - Espumantes, 280
 - 7.5.1 - Espumantes químicos e físicos, 280
 - 7.5.2 - Processamento com expansão, 289
- 7.6 - Modificadores de impacto, tenacificantes, 294
 - 7.6.1 - Tenacificação por microfibrilamento (crazing), 299
 - 7.6.2 - Tenacificação por cisalhamento, 303
 - 7.6.3 - Modificadores de impacto para poli (cloreto de vinila), 305

7.6.4 - Modificadores de impacto para poliestireno e seus copolímeros, 306

7.6.5 - Modificadores de impacto para polipropileno, 308

7.6.6 - Modificadores de impacto para poliamidas, 309

7.6.7 - Modificadores de impacto para epóxi, 311

7.7 - Referências, 313

Compósitos e nanocompósitos, 317

8.1 - Definições, 317

8.2 - Propriedades de polímeros com cargas, 322

8.2.1 - Agentes de acoplagem, 326

8.2.2 - Razão de aspecto, porosidade da carga e grau de mistura, 332

8.3 - Cargas particuladas, 335

8.4 - Fibras sintéticas e naturais, 340

8.4.1 - Reforço com fibras, previsão de propriedades, 340

8.4.2 - Fibras de vidro, 348

8.4.3 - Fibras naturais, 349

8.5 - Nanocargas, 354

8.6 - Referências, 356

Preparação de formulações

3.1 - Importância da preparação

A incorporação dos aditivos é um dos mais importantes aspectos na tecnologia dos polímeros, uma vez que o desempenho do produto final também está intimamente associado ao grau de dispersão e homogeneidade dos aditivos presentes. O conjunto de aditivos incorporado a um polímero define as características do artefato produzido, que vão desde o acabamento até a sua vida útil.

A importância da distribuição homogênea dos aditivos é especialmente crítica nos casos de agentes de cor, estabilizantes e cargas. Se os estabilizantes estiverem heterogeneamente distribuídos na massa polimérica, pode haver uma degradação intensa nos locais onde eles estão ausentes, podendo levar a uma falha prematura do componente. Essa situação é importante em virtude das baixas concentrações de estabilizantes normalmente utilizadas e o problema é acentuado com os estabilizantes que apresentam temperatura de fusão superior à temperatura de mistura e processamento do polímero. Por outro lado, os agentes de cor heterogeneamente distribuídos levam a um acabamento superficial inadequado e flutuações de cor. No caso das cargas particuladas, como talco e carbonato de cálcio, é comum haver a aglomeração delas durante a mistura e processamento. Esses aglomerados atuam como

defeitos macroscópicos que concentram tensões nas solicitações mecânicas, reduzindo a resistência mecânica do produto.

É no processo de mistura que se obtém um material adequado para a sua aplicação específica. Alguns tipos de aditivos são incorporados ao polímero pelo próprio fabricante, durante ou após o processo de polimerização. Os *grades*, como são chamados os produtos comercializados pelas petroquímicas, em geral já contêm alguns tipos de aditivos obrigatórios como estabilizantes térmicos (primário e secundário) e lubrificantes. Em alguns casos, o *grade* também contém algum aditivo para uso específico, tais como: fotoestabilizantes, agentes de expansão ou retardantes de chama. Nos tipos utilizados para filmes é comum a incorporação prévia de aditivos antibloqueio e deslizantes. Na maioria das vezes, no entanto, é o transformador que adiciona os aditivos complementares em função das aplicações a que o produto estará sujeito, podendo-se requerer uma etapa adicional de mistura antes do processamento propriamente dito.

Existem vários procedimentos para a incorporação dos aditivos, que serão tratados ao longo deste capítulo. A adição dos aditivos pode ser na forma de componentes puros ou na forma de concentrados (chamado comumente na indústria com o termo em inglês *master-batch*). O *master* se constitui em uma mistura prévia do aditivo (ou conjunto de aditivos) em alta concentração e disperso em um polímero que serve como veículo. Essa mistura, normalmente na forma de grânulo, é então adicionada ao polímero em uma proporção adequada para se atingir a concentração final desejada do(s) aditivo(s). A concentração de aditivos no *master* pode chegar a 80% em peso, como no caso de cargas minerais, mas para alguns tipos de aditivos, como deslizantes, dificilmente se consegue misturas com concentrações superiores a 10%.

A mistura em si pode ser realizada pela indústria petroquímica (fornecendo os *grades* de uso geral ou de uso específico), pela indústria de transformação ou por empresas especializadas, as quais servem de ponte entre o produtor e o transformador, fornecendo a este os chamados “compostos”. No composto, os aditivos estão na concentração final desejada e, evidentemente, a formulação deve atender às necessidades da aplicação específica do material. O tipo de composto mais comum disponível no mercado é o de PVC. Pela sua vasta gama de aplicações e de formulações, o PVC segmentou-se em vários setores mercadológicos, atendendo a aplicações como: calçados, recobrimento de fios e cabos, artefatos médicos, tubos e conexões, brinquedos, peças técnicas flexíveis, etc.

Ao misturar os aditivos ao polímero, procura-se quase sempre obter uma excelente homogeneização, evitando-se a ocorrência de aglomerados. Nes-

se tópico, é preciso se fazer uma diferenciação entre dispersão e distribuição do aditivo – dois termos relacionados com a homogeneização. Enquanto a distribuição refere-se à uniformidade de concentração em uma escala mais ampla, a dispersão está relacionada com a separação física das partículas (ou moléculas) de aditivos na massa polimérica. Na Figura 3.1 está representado um esquema do que é: a) um sistema mal disperso e mal distribuído, b) bem distribuído e mal disperso, c) mal distribuído e bem disperso e d) bem distribuído e bem disperso.

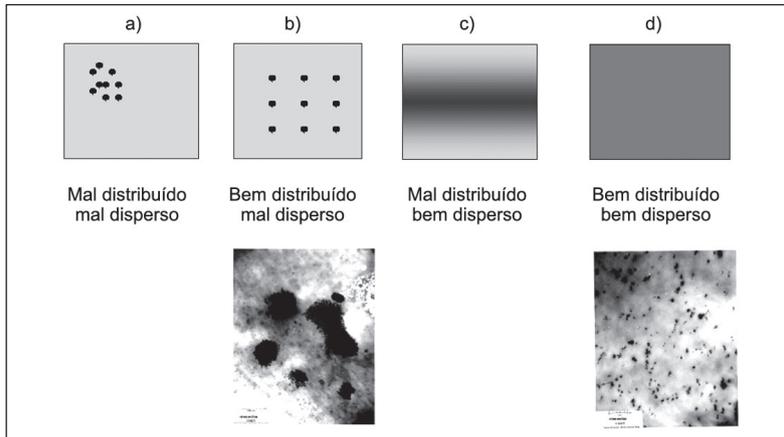


Figura 3.1. Representação esquemática das 4 situações que podem ocorrer ao se misturar um aditivo a um polímero. As micrografias eletrônicas de varredura exemplificam as situações b e d.

Se o aditivo se aglomerar durante o processamento, obteremos a situação a), “mal distribuído e mal disperso”. Se esses aglomerados se distribuírem pela matriz, teremos a situação b), onde os aglomerados estão bem distribuídos, mas o aditivo está mal disperso. O contrário ocorre quando não se formam os aglomerados (situação c), ou seja, o aditivo está bem disperso, mas fica mais concentrado em uma determinada região da peça e está mal distribuído. Nesta situação particular, a distribuição vai depender da migração dos aditivos que ocorrer depois do processamento. Embora seja uma deficiência do processo de mistura, a situação c) pode ser desejada, como no caso de agentes antiestáticos que migram para a superfície a partir de um suprimento elevado no interior, fornecendo uma ação mais duradoura¹. De um modo geral, a preparação ideal é quando se obtém a situação d), ou seja, um aditivo bem disperso e bem distribuído na matriz polimérica. Por outro lado, tem sido crescente a produção de artigos com pigmentos e/ou cargas intencionalmente mal dispersos para conferir um aspecto de textura, simulando materiais naturais, como granito, mármore, pedra ou madeira.

A etapa de composição (incorporação dos aditivos) é conduzida a partir de uma formulação previamente desenvolvida para atender às necessidades tecnológicas, mercadológicas, ambientais, econômicas, etc. do produto final. Como discutido anteriormente nesse livro (capítulo 1), a formulação é desenvolvida levando-se em consideração o conjunto de aditivos presentes e representa uma estratégia e esforço substanciais para se alcançar composições equilibradas e atender às especificidades do componente. Receitas “prontas”, dicas de fornecedores ou produtores e outros procedimentos simplificados podem ser um ponto de partida, mas o método investigativo sistemático focado nas características do produto final é insubstituível. A etapa de mistura é apenas a “materialização” dessa formulação, junto com o processamento, ambas tenham também influência no tipo e teores de aditivos a serem adicionados.

Alguns dos diferentes caminhos para a obtenção de compostos e produtos são mostrados na Figura 3.2, incluindo algumas alternativas de etapas de incorporação de aditivos.

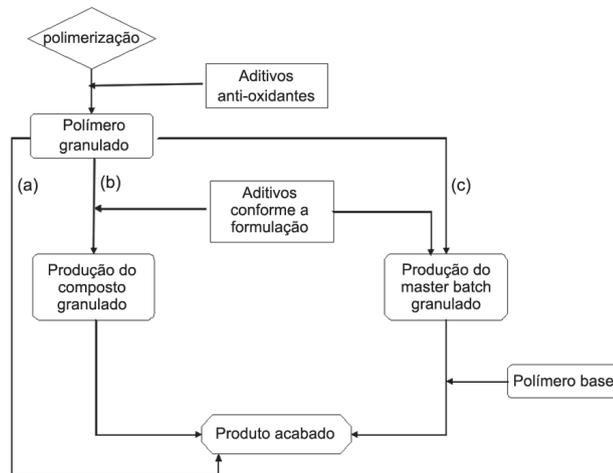


Figura 3.2. Alternativas de rotas de produção e processamento para a incorporação de aditivos e obtenção de um produto acabado.

Quando o polímero puro é granulado, ele sempre recebe uma concentração baixa de aditivos anti oxidantes para garantir o seu tempo de vida na prateleira (também conhecido como *shelf-life*). Muitos processadores usam o material dessa forma para produzir o artigo final porque a aplicação dos seus produtos não requer uma aditivação adicional. Por essa razão temos na Figura 3.2 uma ligação direta entre o polímero granulado e o produto acabado final – caminho (a).

Outra alternativa é a produção de um composto, com a incorporação

de toda a formulação de aditivos ao polímero, já na concentração final desejada, ao mesmo tempo que é feita a granulação - caminho (b). Esse processo é geralmente feito por extrusão e pode também já levar ao produto final no caso de artigos, como tubos, filmes e perfis produzidos por essa técnica. Alternativamente, o composto produzido na extrusão pode ser peletizado e depois conformado por outra forma de processamento, tal como: injeção, rotomoldagem, etc.

Uma terceira rota, que é muito comum, é a utilização de um concentrado, contendo o polímero base e determinados aditivos em alta concentração, (*master-batch*) - caminho (c). Geralmente, o produto final é obtido pela mistura do concentrado ao polímero base granulado, diretamente no equipamento que faz a conformação do produto acabado, como na injeção. Nessa situação, o equipamento de processamento é responsável pela dispersão final dos aditivos.

O método a ser escolhido para a composição do material depende primeiramente da forma física dos polímeros e aditivos. Os polímeros podem ser fornecidos em forma de grânulos, pós, blocos de borracha, resinas líquidas, látex, etc. Os aditivos geralmente são pós, com exceção dos plastificantes e alguns tipos de lubrificantes, que são líquidos. Para se evitar muitos dos problemas de manipulação de aditivos durante a mistura, alguns produtores também estão disponibilizando os aditivos sólidos em formas variadas, como grânulos, microgrânulos, *flakes*, pastilhas e bastonetes (ver Figura 3.3).

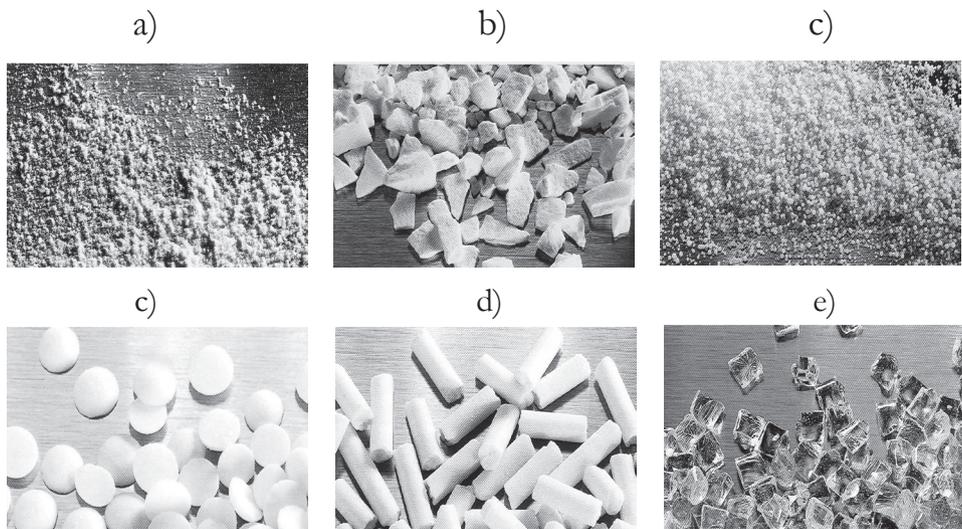


Figura 3.3. Formas físicas dos aditivos: (a) pó; (b) flake; (c) microgrânulo; (d) pastilha; (e) bastonete; (f) pellet. Fonte: Basf.

Uma atenção especial deve ser dada no caso de aditivos, cargas ou polímeros higroscópicos. Eles devem ser rigorosamente secos antes do processo de mistura e manuseados em atmosfera seca. Se isso não ocorrer, pode-se gerar produtos de baixa qualidade superficial (com formação de bolhas ou manchas) e, em alguns casos, degradação por hidrólise. Esses fatores reduzem a qualidade do produto e, em muitos casos, induzem a falha prematura. Os aditivos higroscópicos exigem etapas cuidadosas de armazenamento, transporte e secagem antes de se efetuar a mistura ou o processamento. Mesmo tomando todas essas precauções, em alguns casos, ainda ocorre certo grau de degradação por hidrólise. Este é o caso do poli(tereftalato de etileno), PET, usado para confeccionar garrafas para bebidas carbonatadas que, mesmo sob um rigoroso controle de umidade, sofre redução da massa molar por hidrólise nas diversas etapas do processamento, ou seja: injeção e estiramento e sopro. Outro exemplo crítico é o caso dos compósitos com fibras vegetais. Por serem altamente higroscópicas, essas fibras frequentemente causam problemas de processamento devido à retenção da umidade, mesmo quando procedimentos recomendados de secagem são adotados. Em regiões geograficamente mais úmidas, o tempo de manipulação entre a secagem e a dosagem pode levar a uma reabsorção de umidade. A figura 3.4 mostra o processo de absorção de água em um compósito de polipropileno com fibra de curauá, comparado ao polipropileno puro.

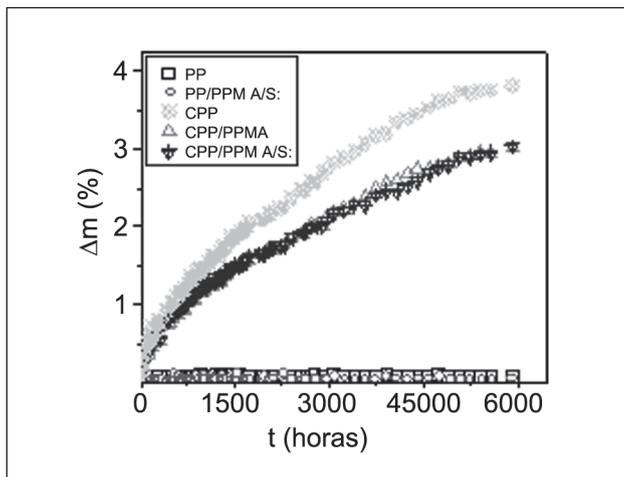


Figura 3.4 – Variação de massa de compósitos de polipropileno com fibra de curauá em função do tempo de imersão em água. PP/PPMA/St = PP + polipropileno modificado com anidrido maleico + estabilizantes, CPP = compósito de PP com 20 % de fibra, CPP/PPMA = compósito com agente compatibilizante e CPP/PPMA/St = o mesmo com estabilizante²

3.2 - Métodos de preparação de formulações

Uma vez que a capacidade de produção das indústrias de processamento é muito variada, a forma de preparação das formulações também varia em função da escala de produção, do modo de processamento, do tipo de polímero e de outras variáveis que podem ocorrer em cada caso. Assim, nessa secção procuraremos descrever os processos mais gerais ou mais comuns existentes na indústria. Para chegar a uma formulação existem, em princípio, quatro métodos gerais:

- Durante a polimerização;
- Durante o processo de granulação após a polimerização;
- Na composição, ou produção do “composto”;
- Com a incorporação a partir de um concentrado (*master-batch*).

No primeiro caso, a operação é feita pelo fabricante do polímero – a indústria petroquímica. Uma consideração essencial nesse caso é que os aditivos devem ser estáveis nas condições de polimerização e não devem ter efeito adverso na cinética e nos mecanismos de reação. Exemplos típicos são a estabilização do poli(cloreto de vinila), PVC, produzido por suspensão e a obtenção do poliestireno de alto impacto, HIPS, onde ocorre a reação de enxertia do poliestireno no polibutadieno. Neste último caso, o aditivo – o polibutadieno – participa da reação de enxertia e se dispersa nas duas fases.

O segundo método também é feito pela petroquímica, porém em uma etapa posterior à polimerização. Muitos polímeros são produzidos com uma larga distribuição de massa molar e tamanho heterogêneo de partículas. Nesses casos, a distribuição de massa molar é ajustada por processamento reativo em extrusora e a granulação é feita diretamente no cabeçote (extrusão com “corte na cabeça”). Os aditivos estabilizantes são adicionados nessa mesma extrusora e os grãos já são produzidos com uma formulação que garante a sua estabilidade no tempo de prateleira especificado pelo fabricante.

O terceiro método é a produção do “composto”, ou seja, a mistura do(s) polímero(s) base com os aditivos na concentração final desejada.

Este processo é chamado de **composição** e é o que fornece o maior campo de abrangência. Pode ser realizado pelo fabricante da matéria-prima (petroquímica), por um fabricante de compostos, ou mesmo pelo transformador final. A composição é o principal tema deste capítulo e será tratada em maiores detalhes. Os aditivos geralmente são adicionados na forma de grânulos, mas também podem ser adicionados em forma de pó, porém nesse caso há maiores problemas de homogeneização e de contaminação do ambiente de trabalho (ver capítulo 2).

Finalmente, o quarto método é usado pelos transformadores para a incorporação de pigmentos, agentes de expansão, nucleantes, cargas, etc., geralmente na forma de concentrados (os *master-batch*, já mencionados anteriormente). O concentrado é geralmente produzido na forma de grânulos para facilitar a sua mistura posterior com o polímero base (geralmente granulado). A produção do concentrado emprega os mesmos equipamentos usados para a produção do composto e tem as mesmas etapas, portanto vamos tratá-las juntas. A diferença é que o composto é transformado diretamente no artefato pronto, enquanto que o concentrado produzido é misturado ao polímero base antes ou durante o processamento.

A operação geral de composição ou de produção do concentrado compreende as etapas listadas abaixo de a a f. Estas etapas são gerais e podem não coincidir em alguns sistemas, como no caso dos polímeros termofixos e de pastas de PVC onde não se tem, por exemplo, a cominuição. A ordem das operações também pode mudar conforme a escala de produção e o tipo de produto, por exemplo, a dosagem pode ser usada diretamente na mistura dispersiva (sem a necessidade da etapa c).

Etapas de incorporação de aditivos em polímeros:

- a. Armazenagem dos materiais de partida (polímeros e aditivos) em silos;
- b. Dosagem: volumétrica ou gravimétrica;
- c. Pré-mistura, mistura distributiva ou mistura simples;
- d. Mistura intensiva, dispersão ou mistura dispersiva;
- e. Cominuição;
- f. Armazenagem dos pós ou grânulos obtidos.

3.2.1 - Armazenamento e dosagem

O armazenamento dos materiais de partida pode parecer uma operação simples, mas terá que ser feita observando-se algumas condições importantes. Os componentes precisam estar preservados da umidade, do calor e da irradiação direta com luz solar ou iluminação artificial. Muitos polímeros e aditivos absorvem água e se hidratam na presença de umidade relativa do ar acima de 50 %. Isso pode causar, em alguns polímeros como poliésteres e poliamidas, degradação por hidrólise, reduzindo a massa molar.³ No caso dos aditivos, a ocorrência da hidrólise irá mudar as suas propriedades físicas e químicas, alterando o seu comportamento na mistura e o seu modo de atuação. Os aditivos minerais, por exemplo, cargas ou agentes nucleantes, hidrolisados também irão favorecer a degradação por hidrólise dos poliésteres e das poliamidas. Alguns corantes orgânicos podem sofrer reação de oxidação, quando expostos ao ar e alta temperatura, mudando a sua cor.

Antes de qualquer operação de mistura é necessário dosar os componentes, ou seja, o polímero e os aditivos, em batelada ou de forma contínua. Para fazer uma pré-mistura ou mistura simples em batelada, os aditivos são pesados e adicionados ao equipamento de mistura. Quando a dosagem é feita de forma contínua e diretamente no equipamento de mistura usam-se dosadores gravimétricos ou volumétricos automatizados (ver Figura 3.5). Esses dosadores podem ter entradas múltiplas para até 10 ingredientes e são acoplados às máquinas injetoras ou extrusoras com uma precisão de dosagem de até 0,5%. Em alguns equipamentos, os dosadores são controlados pelo mesmo computador que controla as condições de processamento. Os dosadores gravimétricos são dimensionados para cada tipo de aditivo e para a sua forma física, grânulo ou pó. Em geral, no mesmo dosador não é possível dosar uma mistura de pó e grão. O processo de dosagem diretamente no funil de alimentação de uma extrusora é um processo contínuo e permite uma alta produtividade. Por exemplo, na extrusão de filmes de múltiplas camadas por sopro com formação de balão, cada extrusora, acoplada ao cabeçote de sopro, terá o seu conjunto de dosadores porque cada camada do filme terá uma formulação específica. O mesmo se aplica à injetoras multi-material.



Figura 3.5. Exemplo de um dosador gravimétrico com entradas múltiplas para dosagem de aditivos⁴.

3.2.2 - Pré-mistura

A maneira mais simples de se preparar uma formulação para obter um composto ou um concentrado é a pré-mistura ou mistura simples. Essa pré-mistura geralmente é realizada em bateladas e pode ser feita em qualquer escala. Consiste essencialmente em misturar mecanicamente os ingredientes em uma misturadora rotativa ou com pás rotativas. Neste caso, os aditivos, pós ou líquidos, são misturados com o pó ou grânulo do polímero sem haver a fusão. A mistura resultante é, em princípio, separável. Os equipamentos usados para fazer a pré-mistura variam com a escala de produção.

A mistura simples ou pré-mistura é usada:

- Quando o processo posterior de fabricação oferece ação dispersiva, como na incorporação de pigmentos em polímeros a serem injetados ou extrudados;
- Na fabricação de pós de moldagem, para processamento por rotomoldagem por exemplo;
- Como uma etapa anterior à mistura dispersiva para produzir um composto ou concentrado.

Os processos de mistura simples variam dos mais elementares aos mais sofisticados. O mais simples é por tamboreamento, consistindo basicamente de um recipiente onde é colocado o polímero com os aditivos. Este recipiente fechado é posto a girar por tempo determinado (15 minutos a uma hora), promo-

vendo a mistura distributiva dos materiais. A Figura 3.6a ilustra um misturador em V de pequenas dimensões onde a mistura ocorre quando o equipamento gira em torno do seu eixo transversal e a descarga é feita pela parte inferior. A figura 3.6b mostra um misturador de maior escala, onde o processo de mistura é feito por pás que giram no seu interior. Ambos produzem bateladas e são descarregados diretamente na extrusora. Algumas empresas usam uma “betoneira” (equipamento muito utilizado na construção civil) como misturador, devido ao seu baixo custo e disponibilidade no mercado.

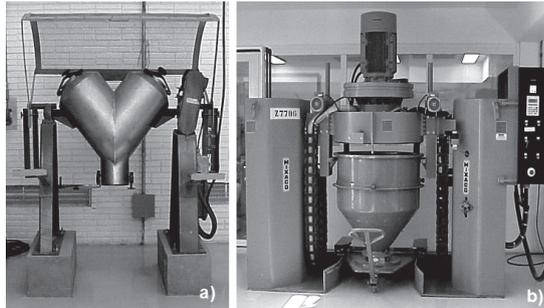


Figura 3.6. Equipamentos para mistura simples de grânulos de polímero com os aditivos previamente dosados: a) tamboreamento e b) pás rotativas⁵.

Outro equipamento usado para a mistura simples é o misturador de banda helicoidal (*ribbon blender*), mostrado na Figura 3.7, que consiste de um cilindro contendo em seu interior uma peça helicoidal que promove a mistura e o arraste do polímero e aditivos. A alimentação é na parte superior e a descarga na parte inferior, portanto eles, podem funcionar de forma contínua. Estes misturadores podem ser dotados de sistemas de aquecimento para facilitar a absorção de plastificantes.



Figura 3.7. Componente interno de um misturador de banda helicoidal⁶.

O misturador homogeneizador de alta velocidade (Figura 3.8) consiste de um recipiente cilíndrico com um conjunto de pás em seu interior que giram em alta velocidade (1500 a 2000 rpm), jogando o pó ou os grânulos contra as paredes. A alta rotação provoca o cisalhamento e o aumento da temperatura devido ao aquecimento por fricção, facilitando a absorção dos aditivos. Em alguns casos, o aquecimento pode ser indesejável pela possível fusão ou degradação do polímero, devendo o aparelho ser provido de uma camisa de refrigeração. Nesse misturador, também chamado de dry-blender, o processo é feito em batelada.

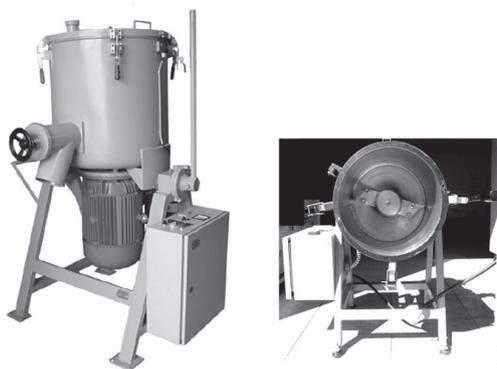


Figura 3.8. Vista do misturador homogeneizador de alta rotação da MH Equipamentos com o detalhe da hélice de mistura interna⁷.

Existem outros tipos de homogeneizadores de mais alta rotação e com diferentes capacidades. Todos são usados em processo por batelada e provocam o aquecimento da mistura. No caso específico do poli(cloreto de vinila), PVC, usa-se estes misturadores para incorporar o plastificante, sendo a massa plastificada processada em seguida em um moinho aberto de rolos para formar uma manta. A parte interna do compartimento de mistura e o rotor de um desses tipos de misturadores de alta rotação é mostrado na Figura 3.9. Como esse misturador causa um alto cisalhamento, a câmara de mistura tem uma camisa de refrigeração à água. No caso do PVC existem também sistemas combinados de misturador intensivo e o de banda helicoidal. Nesses sistemas, a massa é misturada no primeiro misturador e, por efeito de atrito mecânico, sua temperatura é muito elevada. A massa misturada é então descarregada no misturador de banda helicoidal, onde é

resfriada com o auxílio de uma camisa de refrigeração. Essa combinação torna-se muito útil para potencializar a produtividade industrial.



Figura 3.9 – Detalhe da câmara de mistura e do rotor de um misturador de alta rotação usado para preparar concentrados de PVC. Notar as mangueiras para refrigeração da câmara de mistura localizadas do lado esquerdo.

3.2.3 - Mistura dispersiva e preparação de concentrados

Para obter um composto ou um concentrado com boa dispersão dos aditivos no polímero a partir do material pré-misturado, é necessário submetê-lo a aquecimento e/ou intenso cisalhamento no estado fundido. Após a mistura intensiva, tem-se os grânulos do composto com uma composição homogênea. Este processo é chamado de mistura intensiva e se faz necessário quando:

- Requer uma dispersão e distribuição adequada dos componentes;
- Utilizam-se grandes quantidades de aditivos;
- O processo posterior de fabricação oferece pouca ação dispersiva.

Para a preparação de um composto com a melhor dispersão dos aditivos usa-se extrusoras dupla-roscas co-rotantes e interpenetrantes, com zona de degasagem. Nesse caso, podem-se usar dosadores diretamente no funil de alimentação da extrusora ou alimentar a extrusora com a formulação previamente preparada em um misturador, como mostrado no esquema da Figura 3.10a. Essas extrusoras têm, de um modo geral, roscas com uma alta relação comprimento/diâmetro (L/D) para proporcionar um elevado tempo de residência e uma excelente dispersão dos aditivos na massa polimérica fundida.

Os espaguetes produzidos são cortados diretamente no cabeçote da extrusora (resfriamento com fluxo de água) para produzir o material granulado.

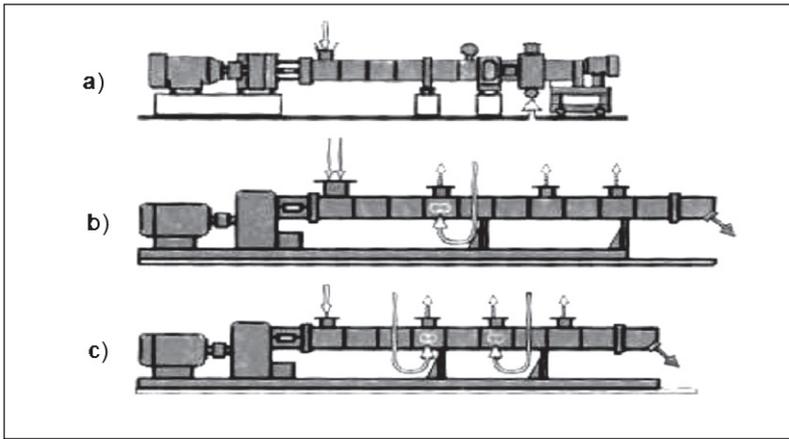


Figura 3.10. Layout de extrusoras usadas para: a) produzir compostos com corte no cabeçote, b) produzir concentrados, com dois dosadores, *side-feeder* e degasagem e c) produzir compostos com cargas ou reforçados com fibras curtas, com dois *side-feeder* e degasagem. As setas indicam a entrada do aditivo ou a saída de vapores (degasagem).⁸

A preparação de concentrados, ou *master-batch*, envolve a dispersão dos aditivos em um veículo polimérico atingindo teores que podem chegar a até 80 % em massa. Os concentrados podem ser produzidos nas formas de granulados (os mais comuns) ou concentrados em pó (chamados comumente de *dry-blends*). As etapas básicas da preparação de concentrados granulados são as mesmas da dispersão em termoplásticos, envolvendo mistura simples e mistura dispersiva. O principal equipamento para mistura dispersiva é também a extrusora de dupla rosca co-rotante e interpenetrante com alto L/D. Para se conseguir altos teores sem problemas de aglomeração, pode-se empregar uma configuração de extrusora como o esquema mostrado na Figura 3.10b. Nesse caso, parte dos aditivos é adicionado com o polímero no funil de alimentação principal e parte é adicionado na zona fluida, quando o polímero já se encontra plastificado, usando um alimentador lateral (*side-feeder*). Outra opção é se adicionar os aditivos na zona fluida usando mais de um *side-feeder*, como exemplificado na Figura 3.10c. Em todos os casos, a extrusora deve ser dotada de um sistema de degasagem para eliminar os vapores e gases produzidos durante o processo. A preparação de concentrados em pó é mais simples e consiste na adição do aditivo a um veículo dispersante não aglomerante em um misturador de alta rotação.

Um aspecto fundamental na preparação de concentrados é a escolha do polímero veículo. Este polímero deve ter a mesma natureza química do polímero de aplicação para que não ocorra nenhum efeito negativo, como indução da degradação do polímero, segregação de fases, absorção seletiva de aditivos ou outros antagonismos. Por exemplo, a utilização de polietileno como veículo em um concentrado para polipropileno poderá levar à formação de *fish-eyes*, porque um se degrada por reticulação e o outro por cisão de cadeias.⁹ Como a adição do concentrado ao polímero base será feita em extrusora mono-rosca ou diretamente na injetora, o veículo deve possuir índice de fluidez semelhante ao polímero no qual ele vai ser diluído para se ter boa dispersão. O uso de concentrados “universais” (isto é, quando o polímero-veículo é diferente do polímero de aplicação) também é comum, mas deve-se observar que uma boa miscibilidade entre os componentes é uma condição necessária. Caso não ocorra miscibilidade, haverá problemas de dispersão, o que é uma das principais causas para a falha prematura de produtos poliméricos. A Figura 3.11 mostra um exemplo de dispersão insatisfatória de pigmentos em uma peça produzida por injeção onde se observa o padrão de fluxo gerado pelas partículas do aditivo. Os principais polímeros utilizados como veículo “universal” são o polietileno de baixa densidade e o copolímero poli(etileno-co-acetato de vinila), EVA.

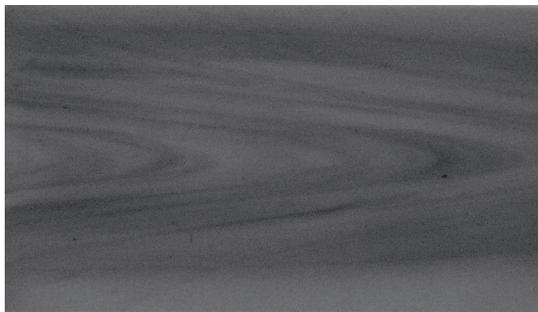


Figura 3.11. Foto da parte central de um corpo de prova de 13 mm de largura, mostrando um exemplo de dispersão deficiente de pigmentos em um produto produzido por injeção (foto dos autores).

Na preparação de concentrados (ou mesmo imediatamente antes do processamento) é comum a utilização de uma substância oleosa (como o dibutil ftalato ou o silicone) para facilitar a aderência dos aditivos (na forma de pó) ao polímero-veículo (granulado). Este óleo recobre os grânulos permitindo uma distribuição uniforme do aditivo antes da mistura dispersiva. Embora

este procedimento seja muitas vezes considerado um truque útil, pode-se ter alguns efeitos indesejáveis desta substância estranha no polímero, como a alteração no comportamento reológico, baixa adesão em filmes coextrudados, dificuldade de impressão superficial ou mesmo a indução do *stress cracking* (tenso-fissuramento ambiental, que reduz a vida útil do produto).

Como mencionado acima, o equipamento mais adequado para uma mistura dispersiva eficiente e de forma contínua é a extrusora dupla-rosca corrotante com roscas interpenetrantes¹⁰, apesar de ser um equipamento de maior custo. Durante o processo de extrusão ocorre uma dispersão progressiva dos aditivos, como mostram as imagens da Figura 3.12. Normalmente as roscas são segmentadas permitindo alterar o seu desenho conforme o processo. A Figura 3.13 mostra um comparativo do grau de dispersão atingido em três diferentes situações: (a) extrusora mono-rosca, (b) extrusora dupla-rosca com configuração de baixo cisalhamento e (c) extrusora dupla-rosca com alto cisalhamento.¹² Note que a diferença entre os tamanhos de partículas obtidos é significativa entre as três condições utilizadas. Nesse caso exemplificado, os autores do estudo buscaram a obtenção de nanocompósitos esfoliados, que depende fortemente da capacidade de mistura do equipamento.

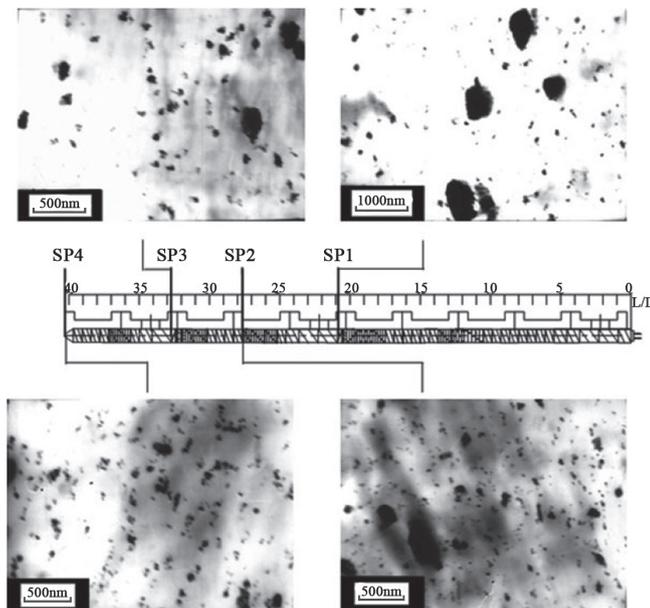


Figure 4 TEM photomicrographs of samples taken from four locations along screw B.

Figura 3.12. Variação da dispersão ao longo do percurso em um extrusora co-rotante¹¹. O transporte do material ocorre da direita para a esquerda.

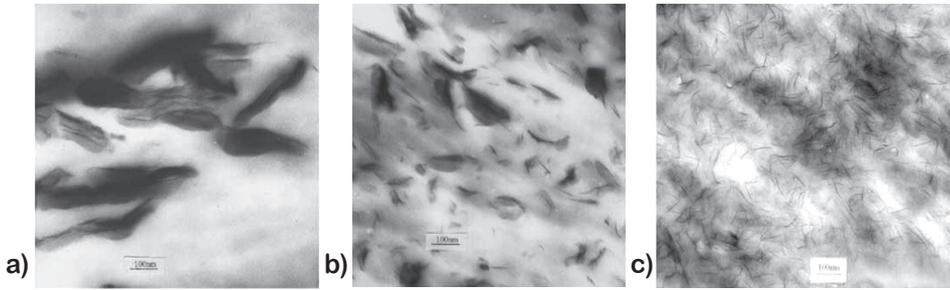


Figura 3.13. Efeito do tipo de rosca no grau de dispersão da argila montmorilonita em poliamida 6. (a) mono-rosca; (b) dupla-rosca, com configuração de baixo cisalhamento; (c) dupla-rosca, com alto cisalhamento. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com escala de 100nm¹².

Se, por questão de custos ou outras limitações, for imperioso usar uma extrusora mono-rosca, será necessário um desenho de rosca que incorpore elementos de mistura e um sistema de degasagem.¹³ Nos dois casos, o aditivo pode ser alimentado à extrusora depois da pré-mistura ou, preferivelmente, usam-se dosadores gravimétricos que a alimentam contínua e automaticamente. Para potencializar a dispersão em extrusora mono-rosca, algumas indústrias têm adotado o procedimento de extrusões múltiplas. Embora seja tecnicamente possível se obter uma dispersão satisfatória com mais de uma passagem pela extrusora mono-rosca, deve-se atentar para os efeitos degradativos que são consequência dessa história térmica mais acentuada. A presença de aglomerados de aditivos pode funcionar como concentrador de tensão causando fratura no componente. A Figura 3.14 mostra um exemplo, onde a baixa dispersão do talco, utilizado como agente nucleante no polipropileno, atuou como local de início da fratura, reduzindo a resistência mecânica do material.¹⁴

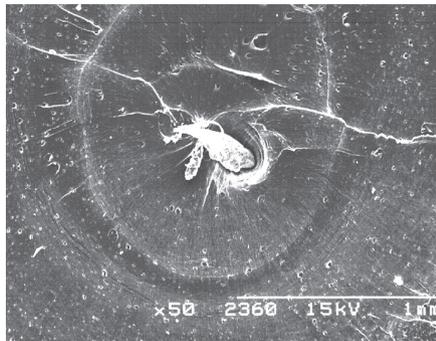


Figura 3.14. Superfície de fratura do PP contendo talco como agente nucleante¹⁴. A zona lisa nas vizinhanças do aglomerado indica a região de iniciação da fratura.

Uma observação importante é que, para alguns processos, a preparação prévia de compostos por mistura intensiva não é necessária porque a dispersão já é atingida no processamento normal. A extrusão direta (logo após a mistura simples) é usada na fabricação de tubos, perfis, placas de termoplásticos como polipropileno e poli(cloreto de vinila), tendo-se as seguintes vantagens em relação à utilização de uma etapa extra de mistura:

- Menor investimento;
- Economia de energia;
- Menor degradação térmica do polímero (apenas um ciclo térmico);
- Menos pessoal;
- Simplificação da planta industrial, com menos espaço.

Quando o processamento final for feito por moldagem por injeção será necessário usar um composto ou um concentrado. As roscas das injetoras não têm a mesma capacidade de dispersão das roscas das extrusoras.

3.3 – Sistemas heterofásicos; cargas, compósitos, nanocompósitos, agentes de reforço, etc.

Sistemas heterofásicos são definidos como misturas de dois materiais imiscíveis que podem ser posteriormente separados, regenerando os seus componentes originais. Nesta categoria se enquadram os compósitos (polímeros reforçados), nanocompósitos poliméricos, polímeros com cargas e alguns tipos de materiais tenacificados. A forma, o tamanho, a morfologia e a dispersão das fases determinam as propriedades do material. Por esta razão, a mistura do polímero com a fase imiscível, mineral ou não, e demais aditivos, tem sido alvo de intensos estudos, nos quais se procura determinar as condições mais apropriadas de incorporação a fim de se alcançar propriedades adequadas, alta produtividade e bom acabamento superficial.

Algumas condições básicas devem ser alcançadas durante a etapa de mistura:

- O polímero deve envolver completamente todas as partículas, sem gerar aglomerados ou agregados;
- As partículas devem estar uniformemente dispersas na matriz;

- A razão de aspecto das partículas ou fibras não deve ser significativamente alterada durante a mistura.

Evidentemente que estas três condições raramente são alcançadas simultaneamente. Isso é especialmente verdade no caso das fibras longas, uma vez que, quando se tem boa dispersão provoca-se inevitavelmente quebra das fibras, alterando a razão de aspecto. A Tabela 3.1 mostra a dependência do comprimento médio das fibras e, por consequência, a eficiência do reforço com o diâmetro da matriz e velocidade de rotação da rosca da extrusora utilizada para a mistura. Note-se que os fatores que levam a uma boa dispersão, menor diâmetro da matriz e maior velocidade da rosca, resultam também em um menor comprimento das fibras. Um procedimento para se reduzir a quebra acentuada das fibras durante a mistura seria a alimentação na extrusora em uma posição após a fusão do polímero, através de um *side-feeder*.

Tabela 3.1 – Efeito das condições de mistura na eficiência de reforço de compósitos de poliamida - 6,6 com fibra de vidro (comprimento inicial de 3 mm).¹⁵ A eficiência de reforço, f , é dada pela razão entre resistência tênsil do compósito obtido e a resistência calculada com base no comprimento inicial das fibras.

Diâmetro da matriz /mm	Velocidade da rosca / rpm	Comprimento médio das fibras /mm	Eficiência de reforço/ f
1,5	20	1,05	0,87
	40	0,71	0,83
	80	0,39	0,76
2,0	20	1,11	0,88
	40	0,85	0,84
	100	0,65	0,78
3,0	20	1,43	0,91
	40	0,59	0,80
	100	0,57	0,79
4,0	20	1,96	0,94
	40	0,99	0,86
	100	0,69	0,82

A mistura distributiva de cargas normalmente é realizada em equipamento de alta rotação ou por tamboreamento. Na realização da mistura dispersiva podem-se aplicar as seguintes técnicas de incorporação:

- Durante a polimerização.
- Durante o processo de injeção.
- Por extrusão.

No primeiro caso, a carga é colocada com os monômeros no reator de polimerização. Esta técnica apresenta vantagens como a possibilidade de se conseguir alto teor de carga e bom recobrimento das partículas pelo polímero. Por outro lado, perde-se a versatilidade na obtenção de formulações sob medida e tem-se também o risco da carga alterar a cinética de reação.

No segundo caso, a mistura polímero/carga é alimentada diretamente na máquina injetora. A dispersão é realizada neste equipamento durante a moldagem. O acabamento superficial e a dispersão são deficientes, mas, no caso de fibras curtas, não ocorre quebra acentuada. A deficiência desse procedimento pode ser reduzida com o uso de concentrados de fibras.

Na incorporação por extrusão, a mistura é alimentada em uma extrusora onde o material é fundido e, por efeito de fricção viscosa, tem-se uma intensa mistura devido ao cisalhamento do material entre a rosca e as paredes do cilindro. Usa-se para isto extrusoras de rosca dupla, que são mais eficientes, dotadas de um *side-feeder* para alimentar a carga ou reforço no polímero plastificado. Nesse caso, devem-se seguir os mesmos princípios descritos na secção anterior.

No caso particular das fibras vegetais curtas há interesse em provocar a *fibrilação*, pois isso acarretará um aumento da razão de aspecto das fibras e conseqüente melhor efeito de reforço. A fibrilação pode ser feita por cisalhamento, usando uma extrusora dupla-rosca corrotante interpenetrante, ou por tratamento químico.

Uma prática comumente adotada na preparação de compósitos, especialmente quando cargas minerais estão presentes em termoplásticos, é o preaquecimento das cargas com o polímero antes da incorporação. Este procedimento resulta em vários benefícios: (i) menor consumo de energia durante a mistura dispersiva; (ii) melhor qualidade de dispersão e (iii) menor desgaste dos equipamentos de mistura.

A preparação de nanocompósitos requer maior sofisticação no pro-

cesso de dispersão. Isso ocorre porque não é necessário somente dispersar as partículas, mas também esfoliá-las, reduzindo as suas dimensões até a escala nanométrica. Isso só é obtido com uma extrusora dupla-rosca corrotante interpenetrante que tenha um desenho de rosca adequado. Esse processo será discutido mais detalhadamente no capítulo 8.

3.4 - Mistura intensiva em borracha e elastômeros

A preparação de formulações de borrachas e elastômeros em geral difere do caso dos termoplásticos porque alguns componentes atuam como aditivos simples, outros como carga em altos teores e outros como reagentes químicos que alteram as características químicas do polímero. Esses reagentes são os agentes de vulcanização, iniciadores e aceleradores de vulcanização. A diferença fundamental é que essas reações de vulcanização se iniciam a partir do instante em que esses reagentes são adicionados à borracha. Portanto, o controle das variáveis tempo e temperatura é de importância fundamental para a manutenção da qualidade do produto.

De um modo geral, a primeira etapa de mistura de uma formulação de borracha ocorre em um misturador interno de dois rotores contrarrotatórios (comumente chamados de Banbury), Figura 3.15. Nesse equipamento, os componentes são adicionados pelo canal de alimentação, e um pistão mantém constante a pressão da massa junto aos rotores. A distância entre a superfície do rotor e as paredes é muito pequena, provocando uma mistura intensa e alto cisalhamento. Em alguns misturadores, os dois rotores não giram na mesma velocidade, provocando um efeito adicional de fricção. Devido ao alto cisalhamento, a temperatura da massa pode subir até 190 °C, havendo a necessidade de um sistema de refrigeração ou de um controle rigoroso do tempo de mistura para não alterar as propriedades da borracha. Isso é especialmente importante para se evitar a reticulação prematura. A posição e o número de termopares para medir a temperatura assim como a presença de um sistema de controle térmico dependem do tamanho do misturador. O misturador mostrado na Figura 3.15 trabalha em escala de laboratório com 50 g de material, tem um sistema de aquecimento e refrigeração no corpo e na tampa frontal do misturador e somente um termopar. No campo industrial, existem equipamentos para receber uma batelada de até 400 kg.

Outro fator muito importante é a ordem de adição dos componentes da formulação. Na fase de empaste, adiciona-se ao moinho: borracha, cargas (geralmente em teores acima de 50% em massa), pigmentos, óleos plastificantes ou lubrificantes e aceleradores de vulcanização. Em seguida, vem a fase de preparação da massa propriamente dita, com a adição do agente de vulcanização e os aditivos estabilizantes. Neste instante a reação de vulcanização já é iniciada. Depois de decorrido o tempo necessário para a mistura, a massa é descarregada pela parte inferior do aparelho. O tempo de mistura é uma variável importante e deve ser definido como um parâmetro de compromisso entre o nível de dispersão e outros aspectos envolvidos, como produtividade industrial, consumo de energia e reticulação prematura. Tempos prolongados de mistura, certamente, melhoram a dispersão (ver Figura 3.16), mas podem resultar em outros inconvenientes, como degradação termo-mecânica do polímero e/ou aditivos. Com os misturadores internos não é necessária a etapa de pré-mistura.

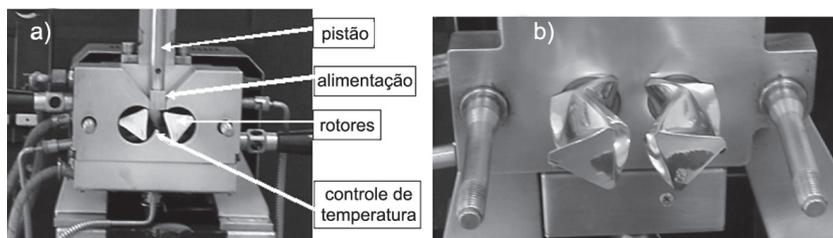


Figura 3.15. Misturador tipo Banbury para escala de laboratório (Misturador Haake Rheocord): (a) visão do misturador sem a tampa frontal mostrando o pistão, a porta de alimentação, os rotores e a localização do termopar para controle de temperatura; (b) detalhe de um tipo de rotor usado na mistura de borrachas.

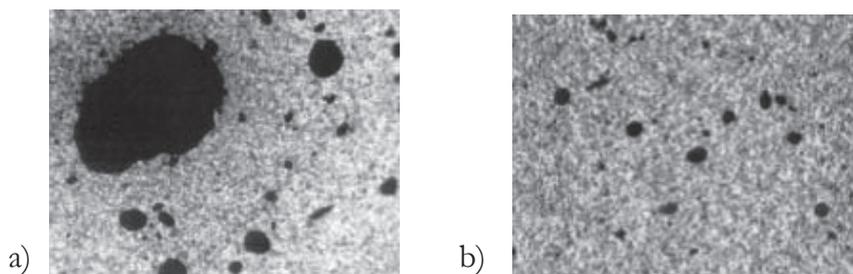


Figura 3.16. Exemplos de dispersão de negro-de-fumo após (a) 3 minutos e (b) 27 minutos de mistura¹⁶.

Depois da fase de empaste ou de mistura, a massa contendo a borracha e todos os componentes da formulação é transferida para um moinho aberto de rolos. Este misturador aberto consiste de dois cilindros metálicos aquecidos girando em sentido contrário, geralmente com velocidades diferentes, Figura 3.17. O espaço entre os cilindros, a sua temperatura e velocidade de rotação podem ser ajustados durante o processamento. Os componentes são alimentados no espaço entre os cilindros e são intensamente cisalhados, tendendo a aderir a um dos rolos, dependendo da temperatura e velocidade de rotação deles. O equipamento dispõe de sistema de aquecimento (elétrico ou por fluido), mas também pode ser refrigerado.

Em princípio, o misturador de cilindros dispersa apenas no sentido transversal à rotação dos cilindros, havendo deficiência de distribuição na direção dos cilindros. Isto resulta em uma mistura bem dispersa, mas fracamente distribuída. Para superar esta limitação, o operador corta a massa aderida e a dobra sobre si mesma à entrada dos dois rolos, melhorando a distribuição dos aditivos. Esta operação de corte e dobra é repetida diversas vezes em sentidos diferentes seguindo uma sequência preestabelecida. Este tipo de misturador apresenta a desvantagem de ter uma baixa capacidade de mistura (da ordem de 100 kg por hora com cilindros de 2 m de comprimento) e oferecer riscos ao operador, mas tem a vantagem de produzir uma manta semi acabada.

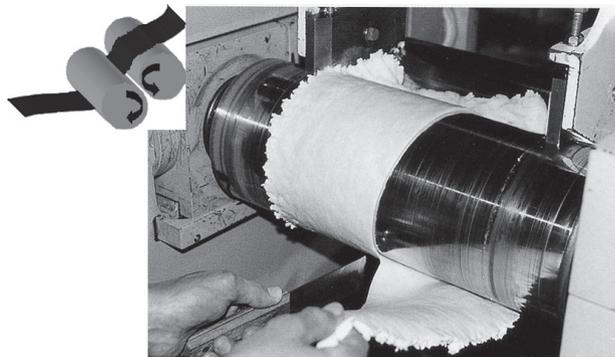


Figura 3.17. Misturador aberto de cilindros sendo usado com uma manta de borracha. No detalhe acima, à esquerda, o esquema de seu funcionamento. do mesmo.

A manta produzida no moinho aberto de rolos é transferida para os moldes de compressão (ou calandra), onde o processo de vulcanização vai prosseguir. A manta dentro do molde é submetida a aquecimento e pressão por um determinado tempo para completar o processo de vulcanização. Esse

tempo depende da espessura e demais dimensões do artefato que está sendo produzido, sendo da ordem de minutos para um pneu de carro de passeio e da ordem de horas para um pneu de veículo de transporte pesado. Depois da moldagem e vulcanização, o artefato de borracha ainda é colocado em uma estufa com temperatura controlada, para o término da reação de vulcanização.

3.5 – Referências

- 1 – F. Wylin, in “Plastics Additives Handbook”, 5th Edition, H. Zweifel (Ed.), Hanser, Munich, 2001.
- 2 – B. Mano, J.R. Araujo, M.-A De Paoli, ISNAPOL 2010, Gramado, 2010.
- 3 – M.-A. De Paoli, “Degradação e Estabilização de Polímeros”, Editora Artliber, São Paulo, 2009, p. 50 -52.
- 4 – <http://news.thomasnet.com/images/large/488/488700.jpg>. Acesso em 07/05/2010.
- 5 – Fotos, cortesia da Braskem.
- 6 – http://www.alard-equipment.com/recent/uploaded_images/z9891d_email-763760.jpg. Acesso em 07/05/2010.
- 7 – www.mh.ind.com.br. Acesso em 07/05/2010.
- 8 – Catálogo da empresa Coperion.
- 9 – Ref. 3, pág. 49.
- 10 – F. Martelli, “Twin-screw extruders, a basic understanding”, Van Nostrand, New York, 1983, págs. 7 - 42.
- 11 – J. Guo, H. Han-Xiong, J.Appl. Polym. Sci. 114 (2009) 1687.
- 12 – H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul. Polymer 42 (2001) 9513,.
- 13 – S. Manrich, “Processamento de Termoplásticos”, Artliber, São Paulo, 2005, p. 132 - 143.
- 14 – M. S. Rabello, J. R. White. J.Appl.Polym.Sci. 64 (1997) 2505,.
- 15 – Folkes, M. J.; Short fibre reinforced thermoplastics. Reseach Studies Press, Chichester, 1982.
- 16 – M.F.Heithaus, J.K. Foster. 4th International Exhibition of Paint Industry Suppliers. São Paulo, 1995.

Capítulo 5

Aditivos protetores - outros efeitos

Os aditivos antimicrobianos protegem o polímero da formação ou crescimento de colônias de micro-organismos que poderão provocar alterações na aparência ou em outras propriedades dos polímeros. Atuam também para conferir maior proteção ao usuário, eliminando potenciais fontes de contaminação e infecções. Os retardantes de chama protegem os materiais poliméricos da queima, retardam os processos de combustão ou reduzem a emissão de fumaça, sendo de grande utilidade em aplicações críticas como na indústria eletroeletrônica e de transportes.

5.1 – Antimicrobianos

5.1.1 – Significado e importância

Em geral os polímeros sintéticos não são consumidos por micro-organismos, ou seja, não são biodegradáveis. Embora essa característica possa representar uma desvantagem do ponto de vista ambiental, a inércia da maioria dos polímeros aos micro-organismos implica uma maior estabilidade durante o serviço e uma maior facilidade de reutilização. No entanto, embora conceitualmente inertes, os produtos plásticos podem ser sítios para a proliferação de colônias de

bactérias, vírus patogênicos, fungos e algas em seu interior ou na sua superfície, dependendo do ambiente ao qual eles estão expostos (temperatura, pH, presença ou não de luz e umidade). Quando isso ocorre, poderá haver alteração em propriedades como cor, odor, brilho, desempenho mecânico, etc. Além disso, o contato de micro-organismos com o usuário implica em riscos potenciais como infecções, reações alérgicas e contaminações de alimentos. Tanto as alterações indesejadas nas propriedades quanto os riscos ao usuário podem ser inibidos com os aditivos antimicrobianos, também chamados de “biocidas”.

Os aditivos antimicrobianos são compostos sintéticos orgânicos ou inorgânicos de baixa massa molar que matam ou inibem o crescimento de micro-organismos como vírus, bactérias e/ou fungos e algas. A atividade antiviral é de maior interesse na área médica e hospitalar, como em artigos utilizados em procedimentos cirúrgicos, luvas, cateteres, produtos de cama, etc. Para os polímeros de uso geral, interessa mais o controle de bactérias, fungos e algas.

Basicamente, os aditivos antimicrobianos apresentam dois mecanismos de ação: *biostático* e *biocida*. O modo de ação *biostático* inibe a reprodução dos micro-organismos; as células não são eliminadas, mas a sua reprodução é inibida. Dependendo do objetivo, pode ser um antimicrobiano *bacteriostático* (atividade contra bactérias) ou *fungistático* (atividade contra fungos). No modo de ação *biocida*, o aditivo mata as bactérias, fungos ou algas, reduzindo significativamente a concentração de micro-organismos em um determinado tempo de ação. Em função do modo de ação, poderá ser um bactericida (atividade contra bactérias), um fungicida (atividade contra fungos) ou algicida (atividade contra algas). A Figura 5.1 mostra essa diferença de atuação no polietileno. Note que sem aditivo antimicrobiano, a evolução de bactérias é crescente e, dependendo do tipo de aditivo, a população de bactérias é estabilizada ou eliminada.¹

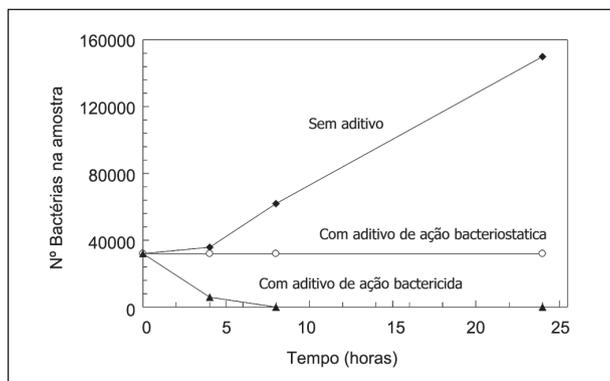


Figura 5.1. Evolução na colônia de bactérias (*staphylococcus aureus*) presentes em uma amostra de polietileno de baixa densidade.¹

Com base no esclarecimento acima se percebe que o uso do termo “biocida” para definir esses aditivos é pouco preciso, pois caracterizaria somente um dos seus modos de ação, ou seja, o modo no qual o aditivo mata os micro-organismos. Apesar disso, o mercado brasileiro de aditivos usa esse termo para indicar genericamente os aditivos antimicrobianos. A classificação dos antimicrobianos como microbiostático ou microbiocida também é aproximada porque a maioria dos aditivos age apenas predominantemente por um dos dois mecanismos, ocorrendo na realidade os dois simultaneamente. Somente no caso das algas é que não existe um aditivo que tenha ação somente “algistática”.

Os aditivos antimicrobianos são utilizados em um grande número de aplicações, tais como:

- Construção civil: revestimento de piscinas, mangueiras, isolamento de cabos elétricos, divisórias, equipamentos hidráulicos, adesivos, vedantes e tintas;
- Casa, jardim e recreação: roupas impermeáveis, barracas para camping, adesivos usados em ambientes úmidos, equipamentos sanitários em geral, lixeiras, pias;
- Transporte: revestimento do volante, revestimento de barcos, revestimento e enchimento de estofados, lonas para caminhão;
- Vestimentas e calçados: roupas esportivas, revestimentos internos de calçados, roupas íntimas;
- Utensílios domésticos e cirúrgicos: revestimento interno de refrigeradores, mamadeiras, respiradores e utensílios hospitalares;
- Área agrícola: filmes para estufas, vasos para mudas;
- Embalagens de alimentos;
- Filtros de água e de ar condicionado;
- Peças em ambientes públicos: telefones, cadeiras, teclados, mouses, assentos sanitários, maçanetas, etc.

Com a relação acima, observa-se a grande diversidade de aplicações de produtos contendo esse aditivo. Dada a grande variedade de materiais utilizados nesses produtos, pode-se considerar que praticamente todos os tipos de polímeros comerciais são, na prática, aditivados com biocidas, incluindo:

poliésteres, poliamidas, polietileno, polipropileno, diversos tipos de siliconas, poli(cloreto de vinila) plastificado, poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno), elastômeros, borrachas e termofixos. No caso específico do PVC plastificado, o agente antimicrobiano atua para evitar a biodegradação do plastificante, uma vez que este aditivo é muito susceptível à ação dos micro-organismos.² Da mesma forma, em compósitos contendo fibras naturais, essas são também mais propensas à bioação³, requerendo atenção especial quanto aos agentes antimicrobianos.

A ação de agentes bactericidas é observada em diversas situações na natureza. Por exemplo, os aracnídeos produzem um fio com esses agentes, que serve especificamente e evitar a degradação da presa fixada em sua teia. Os pássaros, por sua vez, usam esses fios contendo bactericidas, para revestir a parte interna dos ninhos evitando que seus filhotes sejam infectados por bactérias. Note-se que, nesse caso e em muitos outros, a ciência de polímeros utiliza princípios que são comuns na natureza.

5.1.2 – Tipos e modo de atuação

Existem diversas tecnologias para aditivos antimicrobianos, que podem ser divididas em sistemas orgânicos e sistemas inorgânicos. Os aditivos orgânicos, que incluem as moléculas organometálicas, atuam pela migração do componente ativo para a superfície da peça formando um filme que é repostado por novas migrações na medida em que os aditivos são consumidos. Os agentes inorgânicos utilizam íons metálicos, como prata, zinco e cobre e geralmente não são eliminados no meio, causando um efeito antimicrobiano mais duradouro.³ Quimicamente, os aditivos antimicrobianos podem ser classificados por seus componentes ativos:⁴

- Isotiazolina;
- Tiobendazol;
- Triclosano;
- Piritiona de zinco;
- Partículas de zinco e de prata.

Uma descrição detalhada dos diversos tipos de agentes antimicrobianos disponíveis industrialmente e em fase de desenvolvimento pode ser en-

contrada na literatura especializada.⁵ Nos parágrafos a seguir, apresentaremos alguns aspectos mais relevantes dessa classe de aditivos.

Os aditivos do grupo da isotiazolina são moléculas à base de derivados da 2-alkil isotiazol-3 (2H)-ona Figura 5.2, e são ainda os mais usados em PVC. Sua atuação principal é como fungicida, agindo através da oxidação dos grupos tiois presentes nos organismos unicelulares. O grupo alkila mais comum é o n-octila, mas também existe com n-butila. Para aplicação em PVC, eles podem ser fornecidos já dispersos em plastificantes, como o di-octil-ftalato, di-isononil-ftalato ou di-isodecil-ftalato.⁶ Também pode ser encontrado em solução de xileno, para dispersão em poliolefinas. São empregados em concentrações da ordem de 0,1 a 0,3 % e, como não produzem cor, podem ser usados em artigos transparentes ou pigmentados. Exemplos de aplicações incluem: cosméticos e suas embalagens, produtos industriais e utilidades domésticas.

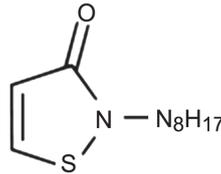


Figura 5.2. Estrutura da 2-n-octil isotiazol-3 (2H)-ona.

A outra classe de aditivos antimicrobianos são aqueles à base de tiazol, como o 4-(1H-1,3-benzodiazol-2-il)-1,3-tiazol, Figura 5.3. Esses fungicidas interrompem a divisão celular. Eles são usados também em aplicações farmacêuticas e veterinárias, portanto, são aprovados para embalagens de alimentos ou fibras têxteis. Como não produzem cor, podem ser usados em artefatos transparentes ou pigmentados e, devido à sua faixa de fusão (293 a 305 °C), podem ser aplicados em praticamente todos os termoplásticos.

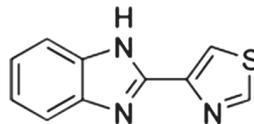


Figura 5.3. Estrutura do 4-(1H-1,3-benzodiazol-2-il)-1,3-tiazol.

Os derivados do triclosano, Figura 5.4, 2,4,4'-triclora-2'-hidroxidifenil éter (Irgaguard B 1000®), agem como bactericidas ou bacteriostáticos dependendo da concentração usada. Seu ponto de fusão é de 55 - 57 °C, sendo disperso no polímero na forma líquida, podendo ser processado até 270 °C

sem sofrer decomposição. Esse aditivo inibe o crescimento de algas e bactérias por um modo de ação eletroquímico que destrói as paredes celulares. Quando as paredes celulares são penetradas pelas moléculas de triclosano, as funções celulares são desativadas impedindo a reprodução. Esse aditivo é aprovado para uso em materiais que ficam em contato com alimentos e é usado em concentrações que variam de 0,1 (PE e PP) a 1,0 % (PU e PVC).⁷

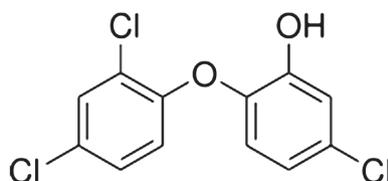


Figura 5.4. Estrutura do triclosano, 2,4,4'-triclouro-2'-hidroxi-difenil éter.

A categoria seguinte é de compostos de coordenação de zinco no estado de oxidação 2^+ , chamados de piritona de zinco, 1,1'-dióxido de bis(2-piridiltio)zinco(II), Figura 5.5. Como esse composto de coordenação de zinco tem o ponto de fusão em $240\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser processado com a maioria dos termoplásticos e elastômeros na forma de uma dispersão de sólido. Acima dessa temperatura, ele pode sofrer decomposição. Esse composto inibe o crescimento de colônias de fungos e bactérias e também é um eficiente algicida. É usado como fungicida em vedações à base de silicone ou de elastômeros. Devido à sua baixa solubilidade em água e alta estabilidade fotoquímica, também é usado como algicida em tintas para uso externo ou revestimento de piscinas. Sua ação antimicrobiana ocorre pela inibição do transporte de substratos através das paredes celulares.

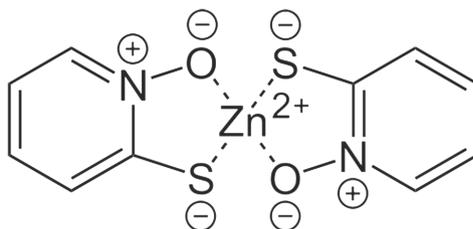


Figura 5.5. Estrutura da piritona de zinco, 1,1'-dióxido de bis(2-piridiltio)zinco.⁸

As partículas de zinco e prata são um grupo à parte na classe dos aditivos antimicrobianos. O uso de íons prata como agente antimicrobiano é antigo e muito conhecido. Os íons prata agem inibindo a produção de

trifosfato de adenosina, ATP, e a reprodução do ácido desoxiribonucleico, DNA, nas células de organismos unicelulares, impedindo a sua reprodução. No entanto, a incorporação de sais de prata (e a sua dissociação em íons) em polímeros é problemática pela dificuldade de se dispersar um sal em meios apolares orgânicos, como poliolefinas, por exemplo. Outro inconveniente é o alto custo. Apesar da baixa solubilidade dos sais de prata em água, pode haver a perda do aditivo por imersão em água por períodos prolongados ou por exposição a alta umidade. Para solucionar tais problemas, esses aditivos passaram a ser produzidos em diferentes formas: incorporados em zeólitos, incorporados em vidro poroso ou, mais recentemente, na forma de nanopartículas.⁹ A grande vantagem dessas preparações é a sua estabilidade a altas temperaturas, da ordem de 500 °C.

A Figura 5.6 ilustra o caso da incorporação de íons prata em zeólitos (aluminosilicatos cristalinos com uma estrutura tridimensional que tem cavidades com carga negativa e dimensões apropriadas para acomodar diversos tipos de cátions). Os íons prata são gradualmente liberados das cavidades do zeólito à medida que são trocados por outros íons monovalentes. Um dos aditivos comerciais com essa estrutura é o Irgaguard B 5000[®], que pode ser usado em concentrações da ordem de 0,1 a 1,5 % em polietileno e polipropileno.

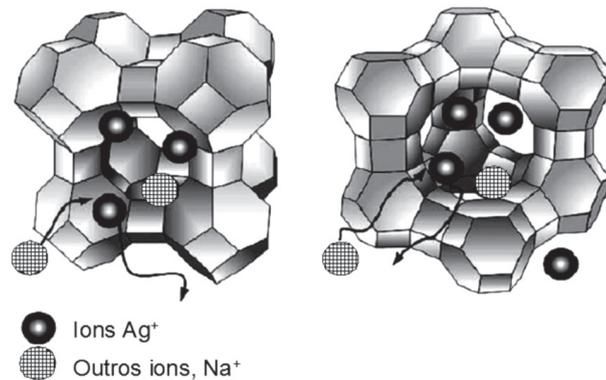


Figura 5.6. Ilustração dos íons prata encapsulados em zeólito tipo A e X, mostrando o mecanismo de troca de íons.¹⁰

Outra forma de proporcionar a liberação controlada dos íons prata é o encapsulamento em vidro poroso. De forma semelhante aos zeólitos, o vidro

poroso é um material amorfo provido de canais com as dimensões adequadas para alojar os íons prata que interagem com os grupos hidroxila na superfície do vidro. Um dos produtos comerciais dessa classe, recomendado para o uso em fibras têxteis (polipropileno de filtros de ar condicionado, tapetes, poliamidas e poliéster), é o Irgaguard B 7000[®], cujas concentrações recomendadas vão de 0,3 a 1,5 %. Outro produto comercial dessa classe é o Bactekiller[®] cujo de ação é semelhante ao dos íons prata encapsulados em zeólitos. A desvantagem desses aditivos encapsulados em vidro poroso e em zeólitos é a sua alta densidade ($2,81 \text{ g cm}^{-3}$). Por outro lado, a sua infusibilidade nas temperaturas de processamento de termoplásticos permite a sua dispersão como sólido na massa polimérica.

A partir do início do século 21 houve um grande desenvolvimento de tecnologia de aditivos antimicrobianos à base de partículas de prata de dimensões nanométricas, comercialmente chamada de *nanoprata* ou *nanosilver*. Consideramos aqui como nanoprata qualquer material que contém prata (geralmente agregados de prata metálica) em dimensões da ordem de nanômetros e cuja atividade antimicrobiana é aumentada devido à escala reduzida, que proporciona uma maior área superficial. O desenvolvimento da nanotecnologia foi tão rápido que, em 2009 a nanoprata já era o aditivo mais comumente usado em bens de consumo.¹¹ É usado em fibras têxteis, artigos para crianças de zero a dois anos de idade, cosméticos, meias, calçados, telefones celulares, teclado de computadores, etc. Diferentes tipos de nanoprata existem no mercado, que são ativos contra bactérias, fungos e vírus: prata metálica, cloreto de prata e compostos de dióxido de titânio e prata.¹² Todas essas formas de prata têm atividade antimicrobiana através da liberação de íons prata. No entanto, suspeita-se que a alta atividade antimicrobiana das nanopartículas de prata causem maior toxicidade em uso humano, do que as partículas de prata de maiores dimensões.¹³

A nanoprata pode ser preparada pela redução do nitrato de prata com citrato para ser posteriormente dispersa em matrizes poliméricas. A Figura 5.7 mostra uma micrografia eletrônica de varredura, SEM, e uma micrografia eletrônica de transmissão, TEM, de uma amostra de poli(metacrilato de metila) contendo 0,04 wt % de aglomerados de prata de dimensões nanométricas.

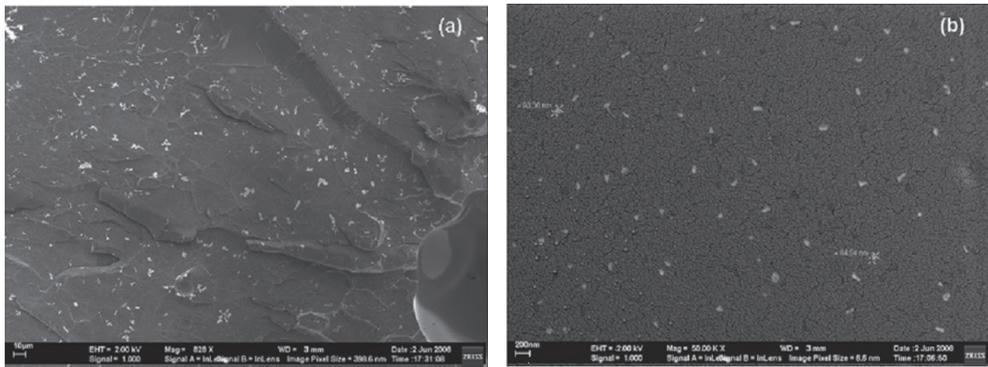


Figura 5.7. Amostra de poli(metacrilato de metila) contendo 0,04 % de agregados de prata de dimensões nanométricas: a) SEM, escala de 10 μm e b) TEM, escala de 200 nm.⁹

A forma de ação da prata micrométrica é bem conhecida, atuando apenas em organismos monocelulares. Entretanto, a forma de ação da nanop prata ainda é motivo de estudos. O diagrama mostrado na Figura 5.8 procura resumir as diferentes propostas de ação¹²: 1) liberação de íons prata gera espécies reativas de oxigênio, ROS, que provocarão um *stress* oxidativo^a, 2) partículas de nanop prata interagem com as proteínas das membranas celulares afetando o seu funcionamento, 3) partículas de nanop prata se acumulam na membrana celular afetando a sua permeabilidade e 4) partículas de nanop prata penetram na célula gerando ROS, liberando íons prata que impedem a produção de ATP e a replicação do DNA celular.

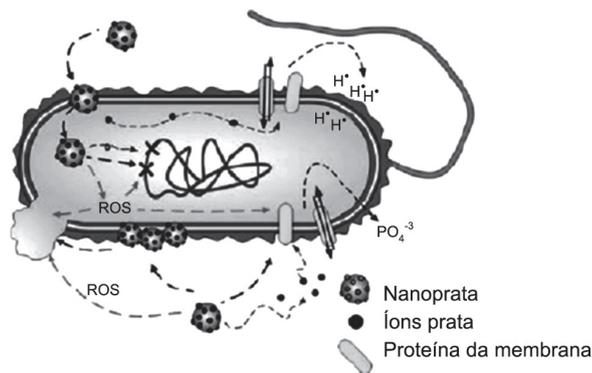


Figura 5.8. Diagrama indicando as possíveis formas de interação da nanop prata com a célula de uma bactéria.¹⁰

a *Stress* oxidativo é um desbalançamento entre as reações oxidativas que ocorrem e a habilidade do organismo em reparar os danos causados. A consequência é uma geração desproporcional de peróxidos e radicais livres, que afetam todos os componentes da célula.

Os aditivos à base de nanoprata são normalmente comercializados na forma de concentrados prontos para serem misturados ao polímero no equipamento de processamento final (injetora ou extrusora). A maioria dos fabricantes não divulga a forma como foi preparada a nanoprata, ou se ela está incorporada a algum tipo de suporte, que pode ser: outro polímero, partículas de dióxido de titânio ou dendrímeros. As concentrações recomendadas do concentrado variam de 1 a 10 %, dependendo do tempo de persistência do efeito antimicrobiano desejado. De um modo geral, a presença do concentrado não afeta a cor e nem a persistência da cor do produto.

A maior preocupação que existe com relação aos aditivos antimicrobianos à base de compostos quimicamente estáveis, como a prata por exemplo, está relacionada aos possíveis danos que eles podem causar ao meio ambiente depois que forem lixiviados do produto polimérico ou depois do descarte do produto. Esses compostos continuarão ativos quimicamente como agentes antimicrobianos causando destruição de muitos tipos de micro-organismos que podem ser necessários e benéficos para a manutenção do equilíbrio do meio ambiente. Por outro lado, ainda não há um consenso sobre o nível de toxicidade da nanoprata para humanos,¹¹ devendo ainda ser usada com reservas.

5.1.3 – Avaliação da ação antimicrobiana

A ação dos aditivos antimicrobianos pode ser avaliada de diferentes formas. Uma variável importante é chamada de MIC (*minimum inhibition concentration*, ou concentração mínima para inibição) definida como a concentração mais baixa, em $\mu\text{g/g}$, de um aditivo antimicrobiano resultando em completa inibição do crescimento de um determinado organismo em teste.¹⁴ A MIC é uma variável relacionada somente com a atividade microbiostática. A outra medida é a MMC (*minimum microbiocidal concentration*, concentração mínima com atividade microbiocida), que indica a concentração mínima do agente antimicrobiano para eliminar completamente uma colônia de micro-organismos. Para testar a atividade do aditivo em polímeros são usadas normas específicas, tais como:

- ASTM G21-90: determina a resistência a fungos;
- ASTM G22-76: determina a resistência a bactérias;
- ASTM G29-90: determina a resistência a algas.

Essas normas determinam os tipos de fungos, bactérias e algas a serem usados em cada um dos testes, assim como as condições de temperatura, umidade, atmosfera e pH. De um modo geral, um corpo de prova de dimensões definidas é colocado ou imerso em um meio (geralmente o Agar^b) contendo os micro-organismos do teste. O crescimento da colônia de micro-organismos em torno do corpo de prova é acompanhado até que a colônia torne-se visível. A Figura 5.9 exemplifica um teste desse tipo, mostrando corpos de prova sem aditivo e com aditivo. Trata-se de um teste simples e rápido, mas que não proporciona resultados quantitativos, o que pode induzir a erros de interpretação. Por exemplo, em presença dos agentes orgânicos, que atuam pela migração, a região protegida ao redor do corpo de prova será maior do que em presença de compostos de prata, apesar de esses últimos serem produtos mais eficazes na ação antimicrobiana ⁵.

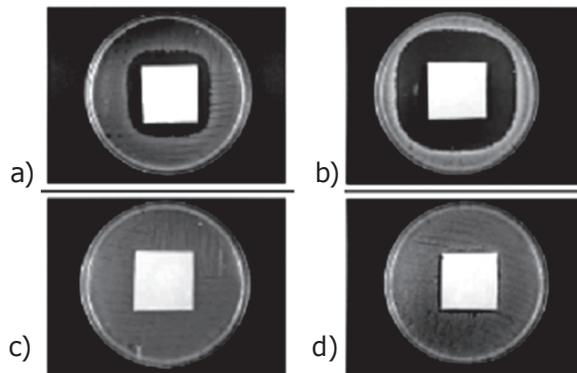


Figura 5.9. Fotos de placas de teste com a formação da colônia de micro-organismos em torno dos corpos de prova, mostrando que houve inibição do crescimento da colônia de micro-organismos.¹³: (a) *Escherichia coli*, sem aditivo; (b) *staphylococcus aureus*, sem aditivo; (c) *escherichia coli*, com aditivo; (d) *staphylococcus aureus*, com aditivo.

Outro teste de extrema importância no caso de embalagens de alimentos é a determinação do coeficiente de difusão do aditivo no polímero e o seu grau de migração para o alimento. Esses testes são feitos com simulantes de alimentos, tais como: triglicerídeos, etanol, ácido acético diluído, etc. O principal material utilizado com esse procedimento é o PVC plastificado, devido ao fato de o plastificante ser susceptível ao ataque por micro-organismos. Os métodos analíticos para determinar a migração de aditivos para alimentos ainda são muito pouco desenvolvidos e não existem procedimentos para determinar aditivos antimicro-

^b O Agar é uma mistura de polisacarídeos extraído de algas marinhas. Com consistência de gel firme, é o meio mais usado para a cultura de bactérias.

bianos em alimentos e muito menos para o caso da nanoprata.¹⁶ Esse problema de migração tem suscitado o desenvolvimento de aditivos antimicrobianos quimicamente presos à cadeia polimérica.¹⁷

No caso de fibras têxteis, um teste importante é o de persistência do aditivo em relação a ciclos de lavagem. O método consiste em submeter o tecido a vários ciclos de lavagem em uma máquina de lavar roupa que simula a lavagem doméstica de forma acelerada (Launder Ometer[®], Atlas, USA), onde cada ciclo nessa máquina corresponde a cerca de cinco ciclos em uma máquina doméstica. Determina-se, então, a diminuição do teor de aditivo em função do número de ciclos. Em modo geral, as etiquetas das roupas confeccionadas com fibras têxteis contendo aditivo antimicrobiano indicam o número de ciclos de lavagem que a roupa suporta sem perder o efeito. Procedimentos similares podem ser usados para determinar a liberação de íons prata em peças processadas por injeção, de modo a determinar a sua efetividade como agente antimicrobiano. A Figura 5.10 mostra um exemplo de eliminação de íons prata em corpos de prova de poliamida.

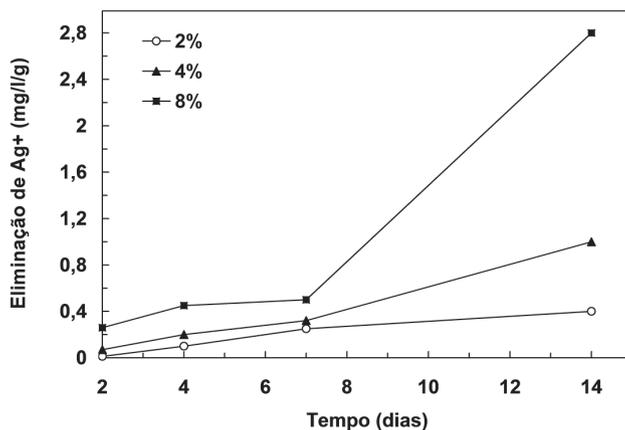


Figura 5.10. Efeito do tempo de imersão em água na quantidade de íons prata eliminada de compostos de poliamida com diferentes teores de agentes biocidas à base de prata.¹⁸

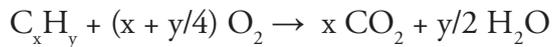
5.2 – Retardantes de chama

5.2.1 – Princípios básicos da combustão

Como a maioria dos produtos orgânicos, os polímeros são, em maior ou menor grau, inflamáveis, ou seja, podem sofrer um processo de combus-

tão durante a sua utilização. A combustão é uma reação química rápida e fortemente exotérmica entre uma substância (chamada combustível) e um gás (chamado comburente) que, em geral, é o oxigênio. Assim, para haver a combustão é preciso os três componentes essenciais: fonte de calor, combustível e oxigênio. O princípio do retardamento de chama baseia-se na eliminação (ou redução) de um desses componentes. Isso pode ser realizado por meio de aditivos, que é o assunto dessa seção.

No caso de um hidrocarboneto, a combustão é o resultado de um conjunto de reações químicas fortemente exotérmicas, com a participação do O₂, que produzem gás carbônico, água e uma grande quantidade de energia. Essa energia se manifesta na forma de uma chama. O conjunto de reações envolve várias etapas complexas com formação de diversas espécies químicas e radicais livres. Pode-se resumir o processo completo na reação abaixo.



Como se pode ver na reação acima, os produtos da queima de um hidrocarboneto são basicamente os mesmos da sua degradação por oxidação (ver capítulo 4); a diferença está na escala de tempo em que ocorre a reação e a quantidade de energia liberada. A completa degradação por oxidação à temperatura ambiente leva muitas décadas, enquanto que a queima dura poucos minutos. Para polímeros contendo heteroátomos na sua cadeia principal, a complexidade das reações é muito maior, envolvendo vários mecanismos e etapas intermediárias.¹⁹

De um modo geral, o processo de combustão envolve basicamente quatro estágios, esquematizados na Figura 5.11:

a) **Aquecimento do polímero.** A velocidade de aquecimento depende da temperatura da chama e do tipo de polímero. Neste estágio o polímero termoplástico amolece ou funde e começa a fluir. A velocidade de aumento de temperatura do material depende do calor específico, condutividade térmica, calor latente e calor de vaporização. Isto significa que, nas mesmas condições, é mais difícil elevar a temperatura de materiais com alto calor específico do que com baixo calor específico;

b) **Decomposição por pirólise.** Com o aquecimento, o polímero pode

atingir o *ponto de fulgor*^c, onde começa a ocorrer a decomposição térmica com a liberação de moléculas de baixa massa molar e radicais livres. Se isso ocorre com velocidade suficiente para produzir material gasoso em grande quantidade, tem-se uma mistura inflamável quando em contato com uma chama externa. Nesta etapa formam-se gases combustíveis (como hidrocarbonetos e hidrogênio) e gases não combustíveis (como dióxido e monóxido de carbono). A combustão é um processo exotérmico, o que eleva a temperatura do material e realimenta o processo. Aqui é importante enfatizar novamente a diferença entre o processo de aquecimento que leva a degradação térmica sem ocorrer a combustão e o processo de aquecimento que leva à atingir o ponto de fulgor e, na presença de chama, iniciar a combustão. São dois fenômenos químicos diferentes do ponto de vista mecânico, cinético e termodinâmico;

c) **Ignição.** Se a proporção dos gases inflamáveis for suficiente poderá ocorrer a ignição e a chama se propagar por todo o produto na temperatura chamada de *ponto de combustão*^d. A temperatura de ignição, ou ponto de combustão, depende do tipo de polímero (Tabela 5.1) e sempre se situa acima da temperatura de decomposição térmica em atmosfera oxidante.

Os polímeros de ignição mais fácil são os derivados de celulose, como o nitrato e acetato de celulose^e, enquanto os de ignição mais difícil são as resinas termofixas fenólicas e melamínicas. A dificuldade de ignição em termofixos é maior porque as reticulações diminuem a quantidade de produtos voláteis combustíveis;

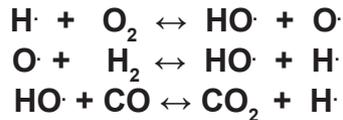
d) **Propagação.** Após a ignição, a combustão continua se houver transferência de calor suficiente da chama para o polímero e se for mantido o suprimento de gases combustíveis e de oxigênio. Este processo é essencialmente dependente da decomposição térmica e do suprimento de oxigênio para supor-

c **Ponto de fulgor** ou **ponto de inflamação** é a menor temperatura na qual um combustível libera gases em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. O ponto de fulgor não é suficiente para que a combustão seja mantida.

d **Ponto de combustão** é a temperatura mínima necessária para que um combustível desprenda vapores ou gases combustíveis que, combinados com oxigênio do ar e em contato com uma chama ou centelha (agente ígneo) externa, se inflamam. O combustível mantém-se queimando, mesmo com a retirada do agente ígneo, face à quantidade de vapores liberados àquela temperatura, bem como o aumento da temperatura provocada pela queima.

e Antes da descoberta do poli(tereftalado de etileno), PET, o nitrato de celulose era usado para confeccionar os filmes cinematográficos. Eles eram considerados altamente inflamáveis e era proibido o seu transporte com passageiros em meios públicos (ônibus, trens, etc).

tar a combustão. A propagação não continua se a decomposição do polímero exigir mais calor do que é suprido pela chama, ou se resíduos não inflamáveis na superfície isolarem o polímero da fonte de calor. Como os polímeros têm baixo coeficiente de dissipação térmica (ou baixa condutividade térmica), a propagação da chama dependerá também da forma da peça, da densidade do polímero e da presença de cargas minerais. Algumas reações importantes que ocorrem durante a combustão de hidrocarbonetos são mostradas a seguir:²⁰



Se, por exemplo, a reação entre o radical hidrogênio e o gás oxigênio for interrompida, a combustão do polímero poderá ser retardada;

e) **Extinção.** Com a propagação da chama a disponibilidade de material combustível e/ou de oxigênio gradativamente diminui, até que o calor gerado pelas reações de combustão não seja suficiente para manter a região de queima em temperatura elevada. Nesta etapa, a chama diminui até a sua extinção. Assim, a extinção pode ocorrer por três fatores: abaixamento brusco e acentuado da temperatura, esgotamento do material combustível ou esgotamento de O_2 . O esgotamento do material combustível se refere à queima total do artefato polimérico. O esgotamento de oxigênio pode ser causado por fatores externos, pela produção de gases não combustíveis que diluem a concentração de oxigênio ou pela formação de uma camada superficial impermeável à passagem do oxigênio.

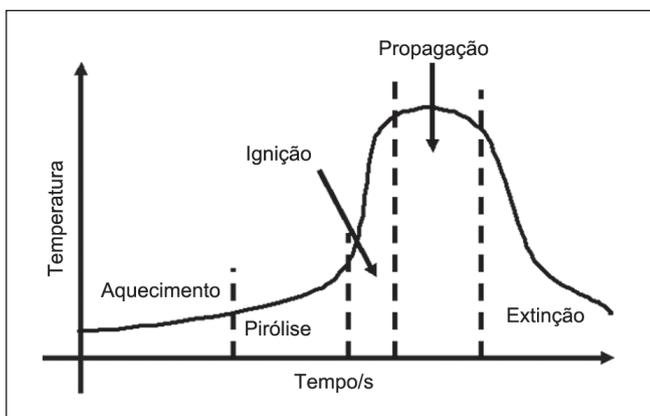


Figura 5.11. Representação esquemática da variação de temperatura com o tempo durante o processo de combustão de um polímero, indicando suas diversas etapas.²¹

Tabela 5.1 – Temperaturas de decomposição (em atmosfera oxidante) e de autoignição para vários tipos de polímeros, adaptada da ref. 21.

Polímero	Início de decomposição / °C	Ponto de fulgor/ °C	Ponto de combustão / °C
Polietileno	340	340	350
Polipropileno	320	320	350
Poli (cloreto de vinila)	200	390	450
poliestireno	300	350	490
Poli (tetrafluoretileno)	480	560	580

As características de um polímero, quando em combustão ou em contato com uma chama (aspecto da queima, cor, odor, densidade da fumaça, severidade da chama, etc.), dependem da sua composição química. Estas características são usadas como um critério simples e rápido para identificação de polímeros.²² O uso desta técnica de análise é comum em empresas de reciclagem de termoplásticos.

5.2.2 – Importância e requisitos dos aditivos antichama

Para a maioria das aplicações modernas de materiais poliméricos é essencial se evitar a combustão, a propagação da chama ou a evolução de fumaça. Isso tem incentivado o desenvolvimento de aditivos retardantes de chama ou supressores de fumaça. O uso desses aditivos reduz a propagação do processo de combustão depois da ignição, podendo extinguir a chama e suprimir a fumaça gerada pela queima. Pelas crescentes exigências das normas de segurança, em algumas aplicações, a inflamabilidade é um dos fatores limitantes para a utilização de alguns polímeros.

As principais áreas onde se utilizam os aditivos retardantes de chama são:

- Construção civil: cabos e fios elétricos, perfis, pisos e revestimentos;

- Indústria aeronáutica, transporte terrestre e marítimo: estofados, revestimentos, sistema de transporte de fluidos combustíveis, etc;
- Eletrodomésticos e utilidades domésticas: carcaças de aparelhos, cabos e fios.;
- Fibras têxteis: roupas para crianças de menos de três anos, roupas para atividades que envolvem o risco de queima.

Por exemplo, no caso de aplicação de retardantes de chama em construções civis, exige-se que, em um incêndio, os componentes contendo aditivos antichama apresentem: menor geração de calor e de monóxido de carbono e possibilitem um tempo de escape do ambiente muito maior em comparação com polímeros sem aditivo.

Em cada aplicação se requer um efeito retardante adequado, mas deve-se enfatizar que a eficiência dos retardantes de chama depende da intensidade da chama e do período de tempo que o material está exposto a ela. Mesmo um produto contendo o aditivo mais eficiente pode não resistir à combustão na presença de chama intensa e duradoura.

Os polímeros que mais frequentemente recebem esses aditivos são: polietileno, polipropileno, poli(cloreto de vinila) plastificado (revestimentos e peças injetadas), poliuretanas (estofados), poliamidas e elastômeros termoplásticos (injeção e extrusão).

Resistência ao fogo, retardamento de chama ou características autoextinguíveis podem ser definidas como uma baixa velocidade de queima quando em contato com a fonte de calor e a rápida supressão da chama quando a fonte de calor é removida. Alguns polímeros apresentam estas características e são chamados de “intrinsecamente autoextinguíveis”, como os polímeros halogenados (poli(cloreto de vinila)²³, PVC, e o poli(tetrafluoretileno), PTFE) e os polímeros contendo anéis aromáticos na cadeia principal (como poli(éter-etilcetona), PEEK, poli(óxido de p-fenileno), PPO, poli(sulfeto de p-fenileno), PPS e polisulfonas).

No caso do PVC, a presença de plastificantes normalmente aumenta a inflamabilidade, sendo necessária a utilização de aditivos retardantes de chama em alguns tipos de aplicações, como em revestimentos de fios e cabos e outras aplicações da indústria elétrica. Por outro lado, as blendas contendo

PVC podem apresentar características de retardamento de chama. Nos demais polímeros, o controle da inflamabilidade só é conseguido através do uso de aditivos retardantes de chama, tornando possível a sua aplicação em uma maior diversidade de produtos.

Em termos mundiais, o crescimento anual do uso dos aditivos retardante de chama é de cerca de 8-10%, devido às grandes exigências impostas pelos órgãos reguladores em determinadas aplicações. No Brasil o consumo ainda é considerado pequeno, pela inexistência de normas mais severas que regulamentem e exijam a utilização eficaz. Por exemplo, na indústria automobilística, a exigência para a velocidade máxima de propagação do fogo nos revestimentos internos é de 80 mm/min nos USA, Europa e Japão. No Brasil, segundo a resolução 675/86 do Contran, a exigência é de 250 mm/min. De um modo geral, a indústria aeronáutica é a que tem as exigências mais rigorosas. Para ter acesso a uma coletânea de normas relacionadas ao comportamento de polímeros em condições de incêndio, recomendamos o trabalho de Gallo e Agnelli.²¹

Quando os aditivos retardantes de chama são utilizados em polímeros para aplicações onde se exige maior nível de segurança, eles devem atender aos seguintes requisitos básicos:

- Fornecer um efeito durável com pequenas quantidades adicionadas;
 - Ser de fácil incorporação;
 - Não ter efeitos corrosivos nos equipamentos de mistura e processamento;
 - Não afetar negativamente as propriedades mecânicas do polímero;
 - Não decompor ou reagir com o polímero durante o processamento.
- O ajuste da temperatura é essencial no processamento de polímeros com estes aditivos;
- Não apresentar características de migração;
 - Não alterar a estabilidade do polímero;
 - Não apresentar toxicidade e gerar pouca fumaça.

Evidentemente, um só retardante de chama não tem condições de atender a todos estes requisitos para todos os plásticos em todas as aplicações, daí ser comum a utilização de combinações de aditivos retardantes de chama.

É preciso que se escolha uma formulação adequada para cada polímero e para cada aplicação específica.

5.2.3 – Tipos e modo de atuação

Os aditivos retardantes de chama podem atuar em vários estágios durante o processo de combustão, por um ou mais dos seguintes mecanismos:

- Interferência química com o mecanismo de propagação da chama;
- Produção de grande volume de gases incombustíveis que reduzem o suprimento de oxigênio;
- Podem reagir ou se desidratar endotermicamente, isto é, absorvendo calor;
- Durante a queima podem formar um revestimento impermeável ao fogo, evitando o acesso do oxigênio ao polímero e dificultando a troca de calor. Nesse caso também vão agir como supressores de fumaça (*smoke supressor*).

Do ponto de vista químico, os retardantes de chama podem ser subdivididos nos seguintes tipos:

- Compostos inorgânicos;
- Compostos orgânicos não reativos em relação ao polímero;
- Compostos orgânicos que reagem com o polímero, sendo incorporados à sua cadeia.

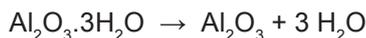
A aplicação de cada tipo de aditivo, ou combinações deles, depende do nível de exigência, do polímero, do uso final, do processamento e de outros aditivos presentes.

A ação retardante de chama dos principais tipos de aditivos disponíveis no mercado será analisada a seguir, iniciando pelos inorgânicos que representam mais de 50% do consumo. Existem quatro tipos principais de retardantes de chama inorgânicos:

- Alumina trihidratada (THA);
- Hidróxido de magnésio hidratado;

- Borato de zinco;
- Trióxido de antimônio.

A alumina trihidratada é largamente empregada em materiais processados em temperaturas abaixo de 250 °C. Durante uma situação de queima, quando a temperatura do material atinge de 250 a 300 °C, a alumina trihidratada se desidrata em um processo endotérmico:



Esta desidratação absorve 1,17 J/kg, o que contribui para o abaixamento da temperatura do material. O vapor de água liberado (35 % em volume) dilui os gases combustíveis na chama. Outro aspecto que contribui para o efeito retardante de chama deste aditivo é a formação de Al_2O_3 como uma camada protetora na superfície do produto, reduzindo a difusão de oxigênio para o meio reativo e dificultando a troca de calor. Assim, a THA atua por três mecanismos distintos: redução da temperatura, diluição dos gases combustíveis e redução do acesso ao oxigênio. Como este aditivo é utilizado em grandes quantidades, ele também tem atuação como carga, geralmente prejudicando o comportamento mecânico. Esta desvantagem pode ser em parte superada pela realização de tratamentos químicos com silanos ou titanatos antes da incorporação, visando a uma maior adesão ao polímero. O cuidado especial com esse aditivo é que a temperatura de processamento não ultrapasse os 200 °C, pois pode ocorrer a desidratação provocando o aparecimento de bolhas e, evidentemente, perdendo parte do efeito antichama.

O hidróxido de magnésio hidratado, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tem atuação muito semelhante à alumina, mas possui uma temperatura de decomposição mais elevada (cerca de 350 °C), sendo indicado para polímeros com temperaturas de processamento mais altas, como poliamidas e poliésteres. O hidróxido de magnésio também pode ser aplicado em compostos de PVC com a função adicional de neutralizar o ácido clorídrico produzido durante a sua degradação térmica ou termo-mecânica. A Tabela 5.2 mostra um comparativo entre o hidróxido de magnésio hidratado e a alumina tri-hidratada nas suas propriedades de interesse como retardantes de chama.

Tabela 5.2 – Comparação entre o hidróxido de magnésio e a alumina tri-hidratada²⁴.

	Alumina tri-hidratada	Hidróxido de magnésio
Teor de água liberada (%)	35	31
Calor liberado (J/g)	1172	1373
Temperatura de decomposição (°C)	230 - 300	330 - 400
Temperatura de processamento (°C)	Abaixo de 200	Acima de 300
Custo	Mais baixo	Mais alto

Existem várias formas cristalinas do borato de zinco, das quais as formas hidratadas têm estruturas contendo grupos B-OH e também água intersticial nos cristais. Três tipos são produzidos com o nome de Firebrake®: o Firebrake FB290 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) que pode ser processado a até 290 °C, o Firebrake FB415 ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) que pode ser processado a até 415 °C e o Firebreak FB500 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$) para polímeros processados a temperaturas mais altas.²⁵ O número após o código indica o limite mais alto de temperatura de processamento, ou seja, acima desta temperatura os compostos começam a perder água.

O trióxido de antimônio, Sb_2O_3 , também é um importante componente de aditivos retardantes de chama, atuando de forma sinérgica com compostos halogenados. Muito embora só seja eficiente sozinho em teores muito elevados (o que implica em altos custos), a atuação sinérgica com compostos halogenados de bromo tem se mostrado de grande eficácia.

Acredita-se que o trióxido de antimônio reaja com os compostos de bromo durante a combustão, formando o tribrometo de antimônio que, no decorrer da combustão, é decomposto em oxibrometo de antimônio (SbOBr) e ácido bromídrico. As reações na presença de compostos de bromo são esquematizadas nas reações 5.1 e 5.2. Estas reações envolvem compostos bromados, representados genericamente por RBr_3 , e produzem radicais livres, representados por R^\bullet .



Supõe-se que o composto SbOBr participe diretamente das reações de combustão, reagindo com os radicais livres propagadores. O oxibrometo de antimônio, SbOBr, decompõe-se a 250 – 285 °C, segundo a reação 5.3. Deste modo, o oxibrometo de antimônio também serve como fonte adicional de tribrometo de antimônio.



A partir de 500 °C, o $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ se decompõe em tribrometo de antimônio e óxido de antimônio, segundo a reação 5.4, gerando mais tribrometo de antimônio e trióxido de antimônio que podem realimentar as reações 5.1 e 5.2.



Enquanto houver bromo disponível, este conjunto de reações continuará atuando no processo de supressão de chama.

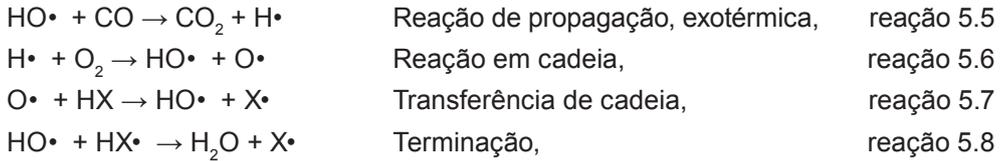
O trióxido de antimônio também tem efeito sinérgico com compostos de fósforo. Outros óxidos (dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de molibdênio) são algumas vezes usados como alternativas ou substituições parciais para o antimônio.

Os retardantes de chama orgânicos não reativos são compostos que não se ligam quimicamente à cadeia do polímero. São incorporados durante o processamento na forma pura ou em concentrados. Compreendem basicamente dois tipos cujos mecanismos de atuação são substancialmente diferentes:

- Compostos halogenados: clorados e bromados;
- Compostos contendo fósforo.

Como já comentado, durante a combustão há decomposição da cadeia do polímero e os radicais livres gerados se combinam com o oxigênio do ar, por uma reação em cadeia de natureza exotérmica. Para a combustão contínua é preciso gases combustíveis e oxigênio em quantidade suficiente. Se os

radicais livres forem bloqueados, a combustão será interrompida ou retardada. É desta forma que atuam os compostos halogenados, HX, conforme as reações 5.5 a 5.8.



A reação em cadeia, reação 5.6, é interrompida quando o radical $\text{HO}\cdot$, que é altamente reativo, é substituído pelo menos reativo $\text{X}\cdot$. Em reação com o próprio combustível, o retardante de chama pode ser regenerado (reação 5.9).



Os compostos halogenados também atuam consumindo parte da energia liberada pelo processo de combustão, uma vez que a quebra da ligação C-X é de natureza endotérmica, absorvendo energia e contribuindo para redução da temperatura do material. A velocidade de combustão depende do tipo de vapor combustível e diminui segundo a sequência: $\text{CH}_4 > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$.

A eficiência do composto halogenado como retardante de chama segue a seguinte ordem teórica, em relação ao elemento halogênio presente: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Na prática, apenas os compostos clorados e os bromados têm efeito retardante de chama significativo, uma vez que as ligações R-F e R-I são muito fortes, não se dissociando para formarem radicais livres.

Os compostos clorados são representados pelas parafinas (10 a 30 átomos de carbono) cloradas com 20 – 70 % de cloro, cuja eficiência aumenta com esse teor. São mais baratos do que os bromados, mas só são aplicáveis em processamento de até 200 °C. No PVC atuam também como plastificantes secundários, mas reduzem a estabilidade térmica. Como são líquidos de baixa viscosidade, algumas vezes apresentam problemas de migração.

Os compostos bromados são pelo menos duas vezes mais eficientes do que os clorados e, como são utilizados em menores quantidades, afetam menos as propriedades mecânicas dos polímeros. Esses podem ser alifáticos ou aromá-

tos, suportam temperaturas maiores e apresentam alta estabilidade hidrolítica. São os indicados em plásticos de engenharia, como poliamidas e poliésteres. Os principais tipos são:

- Dibromo pentaeritritol (alifático): para resinas poliésteres e PU;
- Hexabromo ciclo-hexano (cicloalifático): para poliolefinas;
- Tetrabromobisfenol A (aromático): para plásticos de engenharia.

Os compostos bromados, entretanto, têm sido indicados como responsáveis por vários problemas de toxicidade, como abordado anteriormente (capítulo 2). Existe uma tendência de substituição desses aditivos por compostos à base de cloro e de fósforo.

Como os retardantes de chama halogenados atuam através da reação com os gases gerados na combustão, o mecanismo independe da estrutura do polímero e, portanto, eles podem ser aplicados universalmente. Outra vantagem é que são eficientes em concentrações relativamente baixas, pouco afetando as outras propriedades do substrato. Por outro lado, apresentam como desvantagens os efeitos corrosivos nos equipamentos de processamento, a geração de vapores tóxicos e a redução na estabilidade térmica e fotoquímica do polímero.

Ao contrário dos compostos anteriores onde o mecanismo de retardamento é muito bem compreendido, a ação de retardamento de chama dos compostos de fósforo não é bem estabelecida. Quimicamente podem ser fosfatos, fosfitos, fosfonatos, etc. A estrutura química de alguns destes aditivos é mostrada na Figura 5.12. Os compostos a) e b) são usados em PVC e também atuam como plastificante.

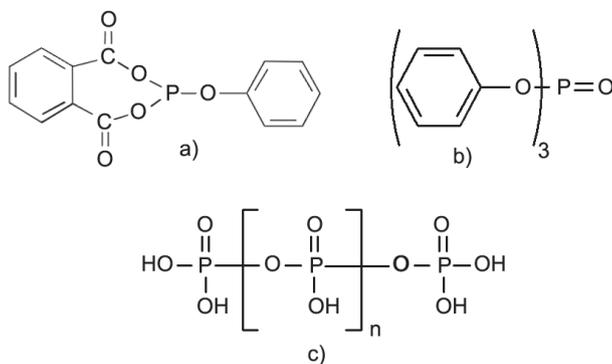


Figura 5.12. Estrutura química de alguns retardantes de chama derivados de compostos de fósforo: a) éster fosfato do ácido ftálico, b) trifeníl fosfato, TAP, e c) ácido polifosfórico.

Supõe-se que os compostos de fósforo se decompõem formando o ácido fosfórico (não volátil), que reage com o polímero, formando uma camada superficial de proteção, liberando água e gases não inflamáveis.²⁶ São mais eficientes em polímeros altamente oxigenados. Os ésteres fosfatos são os mais usados no PVC, por atuarem também como plastificantes primários. A Tabela 5.3 compara a combustibilidade do PVC contendo um plastificante convencional e um éster fosfato. Observa-se também que o éster fosfato atua sinergicamente com outro aditivo retardante de chama.

Tabela 5.3 – Comparação entre um éster ftálico e um éster fosfato (triaril éster fosfato): TAP na combustibilidade do PVC²⁷. Pcr = partes por cem de resina e LOI = teor mínimo de oxigênio para manter a combustão (ver adiante).

Aditivo	Teor (pcr)	Tempo de queima (s)	LOI (%)
DIDP (ftálico)	50	128	23,5
TAP (fosfato)	50	148	31,8
Óxido de antimônio	6	134	29,8
TAP + óxido de antimônio	50/6	180	32,9

O sal do ácido polifosfórico e amônia, chamado de polifosfato de amônia, APP, também é um retardante de chama não halogenado. O APP é estável e não volátil, mas pode ser hidrolisado para fosfato de amônia (formando o ortofosfato). Altas temperaturas associadas à exposição à umidade aceleram a sua hidrólise. A estrutura mostrada na Figura 5.13 mostra que o comprimento da cadeia (n varia aproximadamente de 100 a 1000) é variável e a cadeia pode ser linear ou ramificada. Os polifosfatos de cadeia longa ($n \geq 1000$) são menos hidrolisáveis e menos solúveis em água (solubilidade $< 0,1$ g/ 100 mL) e só começam a se decompor acima de 300 °C, formando ácido polifosfórico e amônia. Os polifosfatos de amônia de cadeia curta ($n \leq 100$) são mais sensíveis à hidrólise e menos estáveis termicamente, começando a se decompor acima de 150 °C.

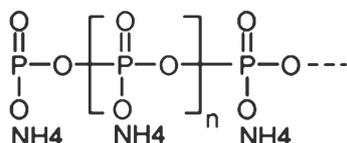


Figura 5.13. Estrutura do polifosfato de amônia.

Os retardantes de chama reativos são, basicamente, os mesmos tipos de compostos halogenados dos não reativos, com a diferença de poderem se ligar quimicamente à cadeia polimérica. De um modo geral, possuem um ou dois grupos $-\text{OH}$ que podem reagir com o isocianato durante o processamento de poliuretanas por “moldagem por injeção reativa” (*reactive injection molding*). O álcool trisbromoneopentílico possui um grupo OH e é usado em poliuretanas flexíveis e o dibromoneopentilglicol possui dois grupos OH e é usado em poliuretanas rígidas, Figura 5.14. As grandes vantagens dos retardantes de chama reativos são: não apresentam qualquer problema de migração e as propriedades mecânicas não são afetadas. Por outro lado, o custo é maior e apresentam alguns problemas no processamento, pois é necessário um dosador adicional na linha de alimentação do polioli. O mecanismo de atuação é semelhante ao dos não reativos. São utilizados principalmente em poliuretanos, epóxi e poliéster insaturado. São usados também em combinação com os não reativos.

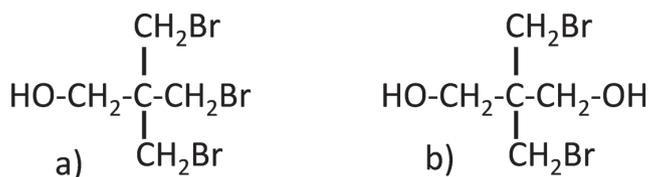


Figura 5.14. Estrutura dos retardantes de chama reativos: a) álcool trisbromoneopentílico e b) dibromoneopentilglicol.

Além dos compostos citados acima, existem muitos estudos recentes visando à utilização de nanocargas como agentes retardantes de chama^{28,29}. Exemplos de nanocargas são as nanosílicas, nanotubos de carbono e a montmorilonita, podendo ser utilizadas isoladamente ou em conjunto com retardantes convencionais. A princípio, as nanopartículas se valeriam da elevada

superfície específica para reduzir a difusão de oxigênio e de gases combustíveis. Os resultados obtidos nesses estudos, entretanto ainda são considerados modestos para justificar a sua utilização, que envolve custos adicionais e necessidade de uma mistura mais eficiente.

O mercado de aditivos antichama é bastante dinâmico, em função dos novos desenvolvimentos e combinações sinérgicas, além das restrições impostas por questões toxicológicas em alguns países. Tecnicamente falando, é preciso estar atento aos vários aspectos envolvidos no desenvolvimento da formulação, que incluem: efeito antichama desejável, propriedades gerais do composto, toxicidade, corrosividade dos equipamentos de processamento, efeitos antagonísticos e sinérgicos com outros aditivos, geração de fumaça, etc.

5.2.4 – Supressores de fumaça

Se, por um lado, o uso de retardantes de chama em polímeros visa atender a determinados requisitos de segurança, no que se refere à ignição e propagação do fogo, por outro lado estes mesmos aditivos têm causado efeitos colaterais. Isto porque os gases produzidos durante a queima (fumaça) contêm produtos tóxicos. A supressão do fogo pode resultar em grande quantidade de fumaça ao invés de completa combustão com pouca liberação de fumaça. Além disso, enquanto a combustão completa de materiais orgânicos leva à formação de moléculas simples como CO_2 , a combustão incompleta leva à formação de produtos mais complexos e nocivos. A situação é mais crítica com os retardantes de chama que atuam quimicamente na etapa de ignição, como os compostos halogenados, principalmente quando utilizados com o trióxido de antimônio.

Visando minimizar esse tipo de efeito, podem-se utilizar os supressores de fumaça, reduzindo a formação de produtos tóxicos voláteis. Eles atuam simultaneamente com os aditivos antichama ou depois que eles atuarem.

Existem duas formas básicas de atuação dos supressores de fumaça: por efeito físico ou químico. No caso do efeito físico, utilizam-se materiais intumescentes que, quando aquecidos, incham (aprisionando a fumaça) e protegem o material combustível do fogo e do oxigênio. Os supressores que atuam quimicamente, como o óxido de molibdênio, reduzem a emissão de fumaça,

mas provocam um aumento na propagação da chama, uma vez que atuam no sentido inverso, isto é, promovendo a combustão completa. Muitos estudos têm sido desenvolvidos nesta área, mas ainda não se têm soluções adequadas. Um dos melhores agentes que atuam como supressores de fumaça para o PVC é o Firebrake® FB290, borato de zinco ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$), que também foi discutido acima como retardante de chama.

Um desenvolvimento mais recente é o “pó de silicone”, uma mistura de poli(dimetilsiloxano) e sílica, que pode ser utilizada em vários tipos de termoplásticos. A Tabela 5.5 mostra que a adição de apenas 1% deste aditivo pode representar um bom efeito supressor de fumaça. Os pós de silicone são específicos para cada tipo de polímero, pois contêm agentes de acoplamento para melhorar a compatibilidade com o polímero. Normalmente são utilizados em conjunto com retardantes de chama convencionais, uma vez que não apresentam propriedades antichama. Em alguns materiais, atuam também como lubrificantes, auxiliando no processamento. O mecanismo exato de atuação dos pós de silicone ainda não está bem estabelecido, mas acredita-se que a mistura sílica-silicone forme um retículo tridimensional que, durante a combustão do polímero, produz uma camada protetora, reduzindo o escape de fumaça para o meio.

Tabela 5.5 – Efeito de pó de silicone (PS) na emissão de monóxido de carbono e de fumaça em vários tipos de polímeros.³⁰

Material	Emissão de CO (unid. relativa)	Emissão de fumaça (unid. relativa)
PC	100	100
PC + 1% PS	40,9	38,4
PP	100	100
PP + 5% OS	39,6	77,4
HIPS	78	67
HIPS + antichama	100	100
HIPS + antichama + 1% PS	70	56

5.2.5 – Métodos de avaliação da ação anti-chama

O comportamento frente ao fogo de materiais poliméricos em determinadas aplicações, especialmente em meios de transporte (automóveis, trens e aeronaves), construção civil e equipamentos eletrônicos, deve ser aferido adequadamente. É preferível testar a peça já pronta e nas condições de utilização, mas, devido aos custos extremamente elevados destes testes, realizam-se mais comumente os ensaios de laboratório. O comportamento ao fogo dos produtos depende não só do material, mas também da forma, superfície e massa. Foram desenvolvidos procedimentos específicos para cada tipo de artigo: fibras, filmes, revestimentos e espumas, assim como testes que utilizam a própria peça (por exemplo: um tanque de combustível) no local de uso. Além disso, muitas empresas têm as suas próprias normas e tipos de testes, como as montadoras de veículos e as de aeronaves.

É muito difícil se obter dados absolutos válidos para todos os materiais em todas as aplicações, uma vez que as condições reais onde eles serão exigidos variam muito. Cada organismo de segurança ou de teste de materiais tem cadastrado um grande número de ensaios avaliando, por exemplo, temperatura mínima de ignição, velocidade de propagação da chama, densidade da fumaça, perda de massa, etc. Alguns métodos importantes internacionalmente serão descritos brevemente.

ASTM D 635-77

Amostras com 12,5 cm de comprimento, 1,25 cm de largura e espessura de 0,3-1,2 cm são fixadas horizontalmente no eixo longitudinal e a 45° no eixo transversal. Em uma extremidade, coloca-se em contato com a chama do bico de Bunsen (2,5 cm de altura) durante 30 segundos. Mede-se a velocidade média de combustão (em cm/min) pelo tempo necessário para a chama alcançar uma marca feita a 10 cm da extremidade da amostra. Se houver autoextinção antes de se atingir a marca, tem-se o tempo médio de combustão (ATB) em segundos e a extensão da combustão AEB (em mm).

ASTM D 2863-77

Determina-se neste teste o índice de oxigênio (LOI = *limited oxygen index*) que indica a concentração mínima de oxigênio para suportar a combus-

tão em uma mistura oxigênio-nitrogênio. A amostra é confinada em uma câmara contendo a mistura de gases. A Tabela 6.5 mostra os valores para alguns polímeros usuais. Um baixo valor de LOI indica uma fácil combustão, enquanto que um LOI de pelo menos 27% é requerido para haver retardamento de chama. Observa-se na Tabela 5.6 que, com o aumento do percentual de resíduo carbonizado na superfície, aumenta-se o LOI, porque se dificulta a difusão do oxigênio para a amostra.

Tabela 5.6 – Dados de LOI e teor de material carbonizado de alguns polímeros.³¹

Polímero	LOI (%)	Teor de material carbonizado (%)
Poliacetal	15,5	0
Espuma de PU	16,5	—
Poliiolefinas	17,4	—
Poliestireno	17,8	0
Policarbonato	22-28	—
Resina fenólica	35	60
PVC	47	24
PVDC	60	—
PTFE	95	—

UL 94 (*Underwriters Laboratories*)

Neste teste a amostra é fixada verticalmente, de modo que a extremidade é colocada 3,5 cm acima de um chumaço de algodão de 0.6 cm de espessura. A chama é colocada por 10 segundos na extremidade superior da amostra. Se a amostra extingue-se após a remoção da chama, ela é colocada por mais 10 seg. Os resultados são classificados como segue:

Classe 94 V-0: a soma dos tempos de duração da chama (5 amostras = 10 ignições) não é superior a 50 s. A camada de algodão não incendiou por gotejamento do material.

Classe 94 V-1: soma dos tempos de combustão não superior a 250 s. Camada de algodão não incendiada.

Classe 94 V-2: igual a V-1, mas com a camada de algodão incendiada pelo gotejamento.

Caso a soma dos tempos de duração da chama nas 10 ignições seja superior a 50 segundos, o material não está na classificação UL 94, não sendo considerado adequado para nenhuma das classes acima.

Calorimetria de cone (*ASTM 1354-11*)

Trata-se de um teste quantitativo muito utilizado em publicações científicas e consiste em um calorímetro cuja fonte de calor tem o formato de cone. A amostra em combustão consome oxigênio que é relacionado com as características do processo de queima. Obtém-se com esse teste parâmetros como: taxa de liberação de calor, perda de massa, calor total de combustão, tempo de queima, resíduo carbonáceo e produção de fumaça. Um exemplo de curva calorimétrica está mostrado na Figura 5.15 em um comparativo do PMMA com e sem retardante de chama.

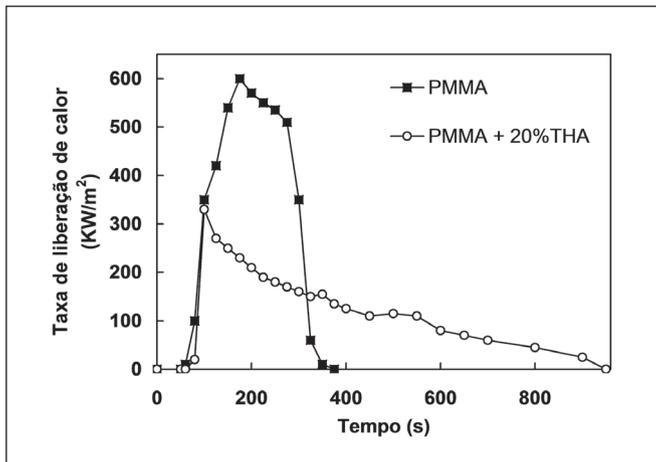


Figura 5.15. Exemplos de curvas calorimétricas para o PMMA e o PMMA contendo 20% de alumina tri-hidratada. Dados baseados nos resultados mostrados na ref. 33.

Outros métodos

Outros testes que podem ser utilizados para avaliar as propriedades de combustão dos polímeros são:

- ASTM D-1929 – temperatura de autoignição;
- ASTM D-2843 – densidade de fumaça;

- ASTM E-662 – emissão de fumaça;
- BS6425 e IEC 754-1 – vapores corrosivos;
- ISO 5657 – tempo de ignição.

Exemplos de composições de alguns polímeros com aditivos retardantes de chama serão mostrados a seguir, com suas respectivas propriedades³³. Note que, na maioria das composições, se utiliza combinações de aditivos, para maximizar o efeito antichama. Os valores entre parênteses referem-se ao material sem aditivo retardante de chama.

1. PEAD

Composição	Propriedades
89.9% PEAD 5% octabromodifenil 1.6% parafina clorada 3.5% trióxido de antimônio	ATB: 5 (210) AEB: 20 (100) UL 94 V-2 (combustão) Densidade: 1.045 g/cm ³ (0.946) HDT: 68 °C (71)

2. ABS

Composição	Propriedades
78% ABS 17% bis(2,4,6 tribromopentoxi etano) 5% trióxido de antimônio	ATB: 5 (195) AEB: 10 (100) LOI: 24 (18) Resist. Impacto: 5 kJ/m ² (8)

3. PSAI

Composição	Propriedades
80% PSAI 15% octabromodifenil 5% trióxido de antimônio	UL 94: V-0 (combustão) ATB: <5 (150) AEB: 17 (100) LOI: 25 (16.5) MFI: 10 g/10min (8.5) Resist. Impacto: 30 kJ/m ² (42)

5.3 - Referências

- 1 – A.A. Haroun, E.F. Ahmed, M.A.A. El-Ghaffar, J. Mater. Sci. Mater. Medicine 22 (2011) 2545.
- 2 – A. Fillat, O. Gallardo, T. Vidal, F.I.J. Pastor, P. Diaz, M.B. Roncero, Carbohydrate Polym. 87 (2012) 146.
- 3 – A. Jones, *Plastics Engineering* 2008, September, 35-40.
- 4 – www.specialchem.com, acesso em Junho de 2010.
- 5 – E-R. Kenawy, S.D. Worley, R. Broughton, *Biomacromolecules* 8 (2007) 1359
- 6 – D. Ochs, in *Plastics Additives Handbook*, H. Zweifel ed., Hanser Publishers, Munich, 2001, pp. 667 - 678.
- 7 – Ciba Specialty Chemicals Inc., folha de dados, Set. 2004.
- 8 – B. L. Barnett, H. C. Kretschmar, F. A. Hartman, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1834.
- 9 – D.R. Monteiro, R.F. Gorup, A.S. Takamiya, A.C. Ruvollo Filho, E.R. Camargo, D.B. Barbosa, *Int. J. Antimicrobial Agents* 34 (2009) 103.
- 10 – S.M. Auerbach, *Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- 11 – D. Rejeski, *Nanotechnology and consumer products*, Junho de 2010, www.nanotechproject.org/publications.
- 12 – C. Marambio-Jones, E.M.V. Hoek, *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 1531.
- 13 – X. Chen, H. Schluesener, *Toxicol. Lett.* 176 (2008) 1.
- 14 – ref. 6, p. 658.
- 15 – Material de publicidade do Irgaguard B 1000®, BASF.
- 16 – T.R. Crompton, *Additive Migration from Plastics into Food, a guide for analytical chemists*, Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, 2007.
- 17 – Y.X. Bai, Y.B. Liu, Y.F. Li, Q. Zhang, *Polym. Adv. Technol.* 23 (2011) 581.
- 18 – R. Kumar, H. Münsted, *Biomaterials* 26 (2005) 2081.
- 19 – P. Joseph, S. Tretsiakova-Mcnally, *Polym. Adv. Technol.* 22 (2011) 395.
- 20 – P. F. Ranken, in *Plastics Additives Handbook*, H. Zweifel ed., Hanser Publishers, Munich, 2001, p. 683.
- 21 – J. B. Gallo, J. A. M. Agnelli, *Polímeros* 8 (1998) 23.
- 22 – D. Braun, *Simple methods for the identification of plastics*, Hanser Publishers, Munique, 1982, tabela de autoria de H. Sächtling, anexa ao livro.
- 23 – A. Rodolfo Jr, L.R. Nunes, W. Ormanji, *Tecnologia do PVC*, Pro Editores/Braskem, São Paulo, 2006, p. 319.
- 24 – M.Biron, *Halogen Free Fire Retardant Polypropylene -HFFR PP Synergistic Effects between Mineral Additives and Metal Hydroxides*, SpecialChem, Nov 24, 2008.
- 25 – http://www.luzenac.com/plastics_zinc_borate.htm. Acesso em Julho de 2010.
- 26 – S.V. Levchik, E.D. Weil, *J. Fire Sci.* v (2006) 345.
- 27 – P.Y. Moy, *SPE Antec*, Toronto, 1997.
- 28 – M. Lewin, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 256.

- 29 – F. Yang, G.L. Nelson, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 270.
- 30 – P.G. Pape, D.J. Romenesko, *SPE Antec*, Toronto, 1997.
- 31 – N.J. Mills, *Plastics microstructure, properties and applications*, Edward Arnold, London, 1986
- 32 – A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, J.-M. Lopez Cuesta, D. Ruch, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1373.
- 33 – H. Jenkner, Flame retardants for thermoplastics. In *Plastics Additives Handbook*, R. Gächter, H. Müller eds.. 2^a. ed., Hanser, Munich, 1985