Universidade do Minho
Escola de Engenharia

José Carlos Nunes Oliveira

Otimização da taxa combustibilidade nos materiais de revestimento de base TPE

Outubro de 2024

Otimização da taxa de combustibilidade nos materiais de revestimento de base TPE
José Carlos Nunes Oliveira
UMinho



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

José Carlos Nunes Oliveira

Otimização da taxa de combustibilidade nos materiais de revestimento de base TPE.

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação da(s)
Professora Ana Vera Machado
Engenheira Sílvia Inês Freitas

Outubro de 2024

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição-NãoComercial

CC BY-NC

https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/

AGRADECIMENTOS

Esta tese representa muito mais que um projeto, mas sim uma oportunidade incrível de crescimento profissional e aprendizagem que levarei para a vida, pelo que agradeço profundamente à TMG Automotive, à Doutora Isabel Furtado, administradora da TMG Automotive.

À minha orientadora da empresa, Engenheira Sílvia Freitas, expresso toda a minha gratidão e respeito. Pela ajuda, orientação, paciência e partilha de conhecimento ao longo deste último ano.

Um sincero agradecimento à toda a equipa de desenvolvimento na área dos TPE por todo o apoio e auxílio ao longo do desenvolvimento deste projeto.

À professora Ana Vera Machado, orientadora da universidade, o meu eterno obrigado por toda a ajuda, conselhos, resiliência, disponibilidade oferecidos ao longo deste projeto. Um obrigado é pouco.

Agradeço também à toda a equipa do DEP e IPC, que, sem hesitar, ajudaram me com todo o tipo de ensaios e testes, principalmente ao Vasco, que me acompanhou durante todo o processo de extrusão no DEP.

Para a minha namorada, Fernanda Carvalho, não existem palavras para descrever o meu obrigado, por todos os momentos de apoio, todos os votos de confiança e carinho dado ao longos dos últimos anos.

Para todos aqueles que caminharam ao meu lado durante estes 5 anos, sejam eles os "Engenheiros" que me ajudaram a traçar o meu caminho, os "Irmãozinhos" que caminharam ao meu lado, ou para os "Rebentos" que seguem as nossas pisadas deixando-nos orgulhosos a cada passo que dão, o meu eterno obrigado pelos momentos, quer me lembre deles ou não.

Um obrigado a todos aqueles que sempre alinharam nas minhas Brincadeiras de Amigos, e aqueles que juntamente comigo constituem a Liga da Justiça.

Um agradecimento especial ao meu professor da primaria, Gabriel, que instigou em mim o bichinho de aprender que é uma parte tão grande em mim

Por último, e mais importante, o maior dos agradecimentos a toda à minha família. Principalmente aos meus pais, Isabel e Carlos por terem lutado toda a minha vida para fazer de mim aquilo que sou hoje. Ao meu irmão, Rodrigo, cuja alegria me contagia a todos os momentos. À minha avó, Carolina, que carrego no coração a cada passo que dou.

A todos vocês dedico esta tese e todo o esforço despendido nela, um eterno obrigado para todos.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio, nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

A crescente procura por veículos mais leves e eficientes em termos de consumo de combustível tem impulsionado a aplicação extensiva de plásticos em toda a estrutura automóvel. No interior do veículo, onde o plástico já predomina, essa tendência fomenta o desenvolvimento de componentes mais finos, com o objetivo de reduzir o uso de material, diminuir os custos e facilitar a reciclagem. No entanto, a redução da espessura aumenta a propagação da chama, uma vez que há menos material para absorver energia sob a forma de calor, permitindo que este se dissipe mais facilmente. Para possibilitar o desenvolvimento de componentes de menor espessura, são, portanto, necessários avanços na área de retardância à chama. A norma FMVSS 302 (Federal Motor Vehicle Safety Standard 302) estabelece os requisitos de segurança para materiais aplicados em interiores automóveis, aprovando apenas aqueles cuja propagação da chama é inferior a 100 mm/min.

Neste contexto, o trabalho desenvolvido na TMG Automotive, em Guimarães, incide sobre o estudo de retardantes de chama, as suas propriedades e o efeito na matéria-prima base. Inicialmente, foram selecionados quatro retardantes de chama, alguns em forma de masterbatch e outros em pó, a formulação a ser utilizada para os testes. Foram então extrudidas treze composições para teste, sendo que a V1 consistiu em 100% de matéria-prima, enquanto as restantes 12 incluíram 5%, 10% e 20% de cada retardante de chama.

Posteriormente, foi elaborado um plano de caracterização para avaliar a aplicabilidade de cada retardante de chama nos interiores automóveis. Este plano focou-se no teste de combustibilidade. Constatou-se, no entanto, que a abordagem inicial não era a mais adequada.

A etapa seguinte consistiu na extrusão de uma nova série de composições (14, 15, 16 e 17), agora com retardantes de chama e condições de processamento distintos, estabelecidos a partir das conclusões da primeira fase de caracterização.

Na fase final de caracterização, mantiveram-se os ensaios, mas seguiu-se uma metodologia diferente. O ensaio de combustibilidade deixou de ser usado como critério de seleção, enquanto os restantes testes foram aplicados para corroborar os resultados.

Concluídas todas as etapas de caracterização, foram extraídas conclusões específicas para cada retardante de chama, avaliando a sua potencial aplicabilidade em interiores automóveis.

Palavras-chave: Interior automóvel; Espessura; Retardança à chama; Caracterização

ABSTRACT

The increasing demand for lighter and more fuel-efficient vehicles has driven the extensive application of plastics throughout automotive structures. Within the vehicle interior, where plastics are already predominant, this trend encourages the development of thinner components to reduce material usage, lower costs, and facilitate recycling. However, reducing thickness increases flame propagation, as there is less material to absorb energy in the form of heat, allowing it to dissipate more easily. To enable the development of thinner components, advancements in flame retardancy are therefore essential.

The FMVSS 302 (Federal Motor Vehicle Safety Standard 302) establishes safety requirements for materials used in automotive interiors, approving only those with flame propagation rates below 100 mm/min.

In this context, the work developed at TMG Automotive, in Guimarães, focuses on studying flame retardants, their properties, and their effects on the base raw material. Initially, four flame retardants—some in masterbatch form and others in powder form—were selected for formulating the test samples. Thirteen formulations were then extruded for testing, with version V1 consisting of 100% raw material, while the remaining 12 incorporated 5%, 10%, and 20% of each flame retardant.

Subsequently, a characterization plan was devised to evaluate the applicability of each flame retardant in automotive interiors, with a particular focus on combustibility testing. However, it was found that the initial approach was not the most suitable.

The next stage involved extruding a new series of formulations (versions 14, 15, 16, and 17), now featuring distinct flame retardants and processing conditions, determined based on the conclusions drawn from the first characterization phase.

In the final characterization phase, the tests were continued, but a different methodology was adopted. Combustibility testing was no longer used as a selection criterion, while the remaining tests were applied to corroborate the results.

Upon completing all characterization stages, specific conclusions were drawn for each flame retardant, assessing their potential applicability in automotive interiors.

Keywords: Automotive interior; Thickness; Flame retardancy; Characterization.

ÍNDICE

Direitos de Autor e Condições de Utilização do Trabalho por Terceiros ii

Agradecimentos iii

Declaração de Integridade iv

Resumo v

Abstract vi

Lista de Abreviaturas e Siglas xi

Lista de Figuras xii

Lista de Tabelas xiv

1. Introdução 1

1.1 Enquadramento e apresentação do projeto 1

1.2 Motivação, Objetivos e trabalho efetuado 2

1.3 Objetivos 3

2. TMG Automotive 4

2.1 Apresentação da empresa 4

2.2 Processo produtivo na TMG Automotive 5

3. Estado de arte 8

3.1 Polímeros no setor automóvel 8

3.2 Poliolefinas 10

3.2.1 Polietileno (PE) 11

3.2.2 Polipropileno (PP) 12

3.3 Elastómeros termoplásticos (TPE) 13

3.3.1 TPV (Termoplásticos Vulcanizados) 14

3.3.2 TPO (Olefinas termoplásticas) 15

3.4 Combustão em polímeros 16

3.5 Retardantes à chama 18
3.5.1 Mecanismos de ação 18
3.5.2 Retardantes à chama halogenados 20
3.5.3 Retardantes à chama fosforados. 22
3.5.4 Retardantes à chama baseados em nitrogénio 22
3.5.5 Nano argilas 23
3.5.6 Cargas minerais 24
3.5.7 Fatores que influenciam a eficiência de retardantes à chama 25
3.5.8 Dificuldades na incorporação de retardantes à chama em TPE 26
4. Fase experimental 28
4.1 Matérias primas 28
4.2 Metodologia experimental 28
4.3 Extrusão de amostras 1ªa fase 29
4.4 Ensaio de extrusão 2ªa fase 30
4.4.1 Alteração de matérias-primas 31
4.4.2 Produção de Masterbach 31
4.4.3 Extrusão de composições 33
4.5 Caracterização 33
4.5.1 Combustibilidade 33
4.5.2 Tração 35
5. Apresentação e discussão de resultados 36
5.1 Microscopia ótica 36
5.2 Apresentação e discussão de resultados da 1ªfase 38
5.2.1 Combustibilidade 38
5.2.2 Tração 40

5.3 Apresentação e discussão de resultados 2ª fase 42

6. Conclusão e proposta para trabalhos futuros. 44

6.1 Conclusão 44

6.2 Proposta de trabalhos futuros 46

Referências 48

Anexo I - Espessuras dos provetes de combustibilidade 52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FMVSS- Federal Motor Vehicle Security Standard

mm- Milímetro

min- Minuto

MPa- Mega Pascal

MPs- Matérias primas

HDPE- Polietileno de alta densidade

LDPE- Polietileno de baixa densidade

LLDPE- Polietileno linear de baixa densidade

PE- Polietileno

PP- Polipropileno

TPE- Elastómero Termoplástico

TPV- Termoplástico Vulcanizado

TPO- Poliolefinas Termoplásticas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura de um tecido plastificado 2
Figura 2-Processo produtivo de artigos com base TPE 6
Figura 3-Constituição de uma laca com base solvente 7
Figura 4-Constituição de uma laca com base aquosa 7
Figura 5- Desafios e soluções relacionados com a sustentabilidade do setor automóvel, adaptado de (Zhang & Xu, 2022b) 9
Figura 6- Evolução da utilização de polímeros no automóvel moderno, adaptado de (Bouzouita, (2016)) 9
Figura 7- Presença dos polímeros ao longo do automóvel, adaptado de (Bouzouita, 2016.) ... 10
Figura 8 -Cadeia de polietileno 11
Figura 9- Vários tipos de cadeias de polietileno 12
Figura 10- Vários tipos de cadeia de polipropileno 13
Figura 11- Morfologia de um TPV, adaptado de (Biron, 2013b) 15
Figura 12-Morfologia de um TPO, adaptado de (Biron, 2013b) 16
Figura 13- Triangulo da combustão, adaptado de(Hu & Wang, 2020.) 17
Figura 14- Ciclo da combustão de polímeros 17
Figura 15- Mecanismos de retardança à chama na fase condensada, adaptado de (Y. Kim et al., 2021) 19
Figura 16- Esquema de um sistema intumescente, adaptado de (Morgan & Gilman, 2013) ... 20
Figura 17- Vários tipos de retardantes à chama halogenados, adaptado de (Hu & Wang, 2020.) 21
Figura 18- Vários tipos de retardantes à chama fosforados, adaptado de (Hu & Wang, 2020.)22
Figura 19- Mini-Extrusora da TMG 29
Figura 20- Extrusora utilizada na produção de masterbach 32
Figura 21- Granulador utilizado na produção de masterbach 32
Figura 22- Esquema de uma camara de combustão 34
Figura 23- Dimensões e marcações dos provetes a testar 34
Figura 24- Provete de tração 35
Figura 25- Micrótomo 36

Figura 26- Microscópio 36
Figura 27- Microscopia Formulação 1 37
Figura 28- Microscopia Flamstab nor 166 37
Figura 29- Microscopia ATH 37
Figura 30- Microscopia Kafir HFFR 37
Figura 31- Resultados do teste de combustibilidade 38
Figura 32- Propagação de chama 39
Figura 33- Gráficos Tensão/Deformação no sentido longitudinal 40
Figura 34- Gráficos Tensão/Deformação no sentido transversal 41
Figura 35- Gráfico Tensão/Deformação sentido Longitudinal 42
Figura 36- Gráfico Tensão/Deformação sentido Transversal 43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Diferenças entre famílias de retardantes 25
Tabela 2- Composição da Formulação 1 28
Tabela 3- Descritivo dos retardantes à chama a usar 28
Tabela 4 - Perfil de temperatura do processamento 29
Tabela 5- Composição das várias composições 30
Tabela 6 - Condições de processamento 30
Tabela 7 - Perfil de temperatura usado na realização de masterbach 32
Tabela 8- Composição das composições e masterbach 33
Tabela 9- Perfil de temperatura 33
Tabela 10- Resultados Tração (1ºa fase) 41
Tabela 11- Resultados de Tração (2ªfase) 43
Tabela 12- Espessuras dos provetes de combustibilidade 52

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e apresentação do projeto

Nos últimos anos a indústria automóvel testemunhou um impulso significativo em direção à redução de peso nos veículos (Pradeep et al., 2017a). Esta abordagem surgiu em resposta a uma série de desafios modernos enfrentados pelo setor. Entre eles a redução das emissões de carbono, eficiência no combustível e a crescente procura por veículos mais sustentáveis (Abedsoltan, 2024a; Patil et al., 2017).

Desde a década de 1950, a indústria automóvel presenciou avanços significativos na redução de peso nos veículos, alcançando com sucesso uma transição gradual de materiais metálicos para polímeros no "design" e concessão dos automóveis (Patil et al., 2017; Ryntz, 2006). No entanto, a procura por veículos mais sustentáveis tem vindo a aumentar. Isto requer que o setor tenha de procurar novas soluções para a redução do peso nos veículos (Zhang & Xu, 2022a). No interior automóvel, esta solução existe na forma de redução de espessura nos artigos compostos de elastómeros termoplásticos, TPE.

O setor automóvel é conhecido pela enfâse na segurança. Existem inúmeras normas que a indústria automóvel tem de respeitar para garantir a segurança de todos os passageiros. A norma que regula a combustibilidade para artigos no interior automóvel *é Federal Motor Vehicle Safety 302, FMVSS 302.* A norma define que a velocidade de propagação de chama não pode ser superior a *100mm/min*.

A velocidade de propagação da chama é inversamente proporcional à espessura da peça. Isso implica que, à medida que a espessura é reduzida, é esperado que a velocidade de propagação da chama aumente (Elomaa et al., 1997;Delichatsios, 2020a; Quintiere, 2006a). Os polímeros são naturalmente inflamáveis devido à sua natureza petroquímica (Biron, 2013a). Este fenómeno é acentuado quando a espessura é reduzida, uma vez que há menos material que absorve energia, sob forma de calor (Fateh et al., 2017).

Tendo em consideração que o setor automóvel é altamente competitivo, é uma necessidade por parte da empresa aprimorar e desenvolver produtos, de modo a manter e alargar a sua quota de mercado. Em particular, no ramo da combustibilidade, tornou-se um desafio desenvolver artigos de espessura reduzida, que são verificados e creditados de acordo com os requisitos impostos.

Assim, neste trabalho é proposto avaliar implementação de retardantes à chama em filmes TPE, direcionados ao revestimento do interior automóvel. Com o intuito de perceber o comportamento dos diversos de retardantes à chama em relação à combustibilidade e às restantes propriedades.

1.2 Motivação, Objetivos e trabalho efetuado

A produção de tecidos plastificados, de base TPE, na TMG Automotive, é geralmente produzida por diversas camadas. Na figura 1 está presente uma estrutura de TPE vulgarmente encontrada nos artigos produzidos na empresa.

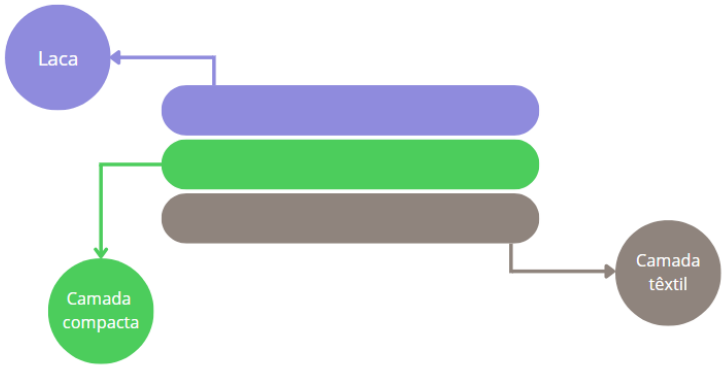


Figura 1- Estrutura de um tecido plastificado

A camada exterior, constituída por uma laca de base poliuretano (PUR), é responsável por conferir ao material propriedades superficiais, tais como brilho, textura ao toque e resistência à abrasão. Segue-se a camada compacta, composta por elastómeros termoplásticos (TPE), produzida por extrusão, que confere resistência mecânica, aspecto estético e elasticidade ao estratificado. Em alguns artigos, pode ser adicionada uma camada de espuma de poliuretano (PUR) ou de polietileno (PE), com o objetivo de conferir maior integridade estrutural e espessura ao tecido. Adicionalmente, pode ser aplicada uma camada de suporte têxtil, como uma malha, em substituição da espuma, ou ainda um artigo laminado com espuma e malha.

Embora os TPE apresentem desafios em termos de combustibilidade, estes não constituem, de longe, o principal fator que compromete o desempenho dos estratificados face ao fogo. As lacas e a camada têxtil revelam-se altamente inflamáveis, o que dificulta consideravelmente o desenvolvimento de produtos com espessura reduzida. A dificuldade em reduzir a espessura dos artigos à base de TPE torna imperativo o progresso na área da combustibilidade.

Neste contexto, torna-se indispensável investigar a área da combustibilidade e da retardância de chama, bem como as respetivas químicas, sinergias e efeitos nos TPE. O objetivo é desenvolver um artigo de base TPE com desempenho otimizado na redução da velocidade de propagação da chama, colmatando as lacunas observadas nos estratificados de pele artificial. Pretende-se igualmente compreender como os retardantes de chama interferem nas outras propriedades do material, como interagem entre si e de que forma será possível maximizar o potencial de cada química retardante disponível no mercado.

1.3 Objetivos

Ao longo das diferentes fases do projeto podem ser constatados objetivos específicos que serão esclarecidos em pormenor de seguida.

- **Seleção de retardantes à chama**

Numa fase inicial serão selecionados os retardantes à chama a usar ao longo do projeto, de acordo com a revisão bibliográfica e as matérias-primas propostas a uso por parte da empresa. Visto que o objetivo do projeto passa por verificar quais famílias de retardante à chama apresentam maior influência na combustibilidade da camada compacta.

- **Extrusão de amostras**

Elaboração de um plano de extrusão inicial de amostras mediante as características dos materiais selecionados, retardantes à chama e formulações de base TPE, procurando abranger as várias famílias de retardantes e definir concentrações a aplicar. Nesta fase foi elaborado um plano mais amplo, pois o principal intuito é verificar a aplicabilidade de cada retardante à chama em filmes de base TPE.

- **Caracterização de amostras**

Na seguinte fase será realizado um plano de caracterização para cada filme extrudido de modo a triar quais os retardantes à chama com maior potencial para serem aplicados em artigo final. Primeiramente será analisada a combustibilidade como critério de validação, caso os filmes extrudidos não apresentem potencial na redução da combustibilidade não serão submetidos aos restantes testes de caracterização. Os restantes testes procuram avaliar o efeito nas propriedades mecânicas e envelhecimento a quente.

- **2ªa Extrusão de amostras**

Após a avaliação realizada anteriormente, serão selecionadas novas formulações mediante os resultados. Aí é realizado um novo plano de extrusões, já com intuito de avaliar a sua aplicabilidade em artigo.

- 2ªa Caracterização de amostras

As novas formulações serão submetidas ao mesmo método de caracterização, com um formato semelhante, enfatizando a combustibilidade. No entanto, de modo a despistar possíveis causas de falha os filmes serão submetidos a todos os testes. A caracterização final irá permitir avaliar se existe alguma aplicabilidade dos retardantes à chama em artigo.

2. TMG AUTOMOTIVE

2.1 Apresentação da empresa

Fundada em 1937, por Manuel Gonçalves em S. Cosme do Vale – Vila Nova de Famalicão, a Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale de Manuel Gonçalves focada inicialmente na indústria têxtil, cedo começou o seu processo de diversificação para outras áreas.

Atualmente o Grupo Têxtil Manuel Gonçalves, TMG, é composto por várias empresas em diferentes ramos: TMG Textiles, TMG Energy, TMG Retail e a TMG Automotive. A TMG Automotive, administrada por Isabel Furtado, dedica-se à investigação, desenvolvimento, inovação e produção de tecidos plastificados como também revestimentos usados no interior automóvel.

O foco na inovação e desenvolvimento de novos produtos "topo de gama" capta e mantêm, como clientes, inúmeras marcas de automóveis. Tendo como maiores clientes a: BMW e Mercedes-Benz, seguidos da Volvo, Toyota, Opel, Jaguar, Porsche, Maserati entre outros. A empresa conta com duas unidades fabris, Auto 1, em Ponte-Guimarães, onde foi realizado o estágio e a Auto 2, em S. Cosme do Vale – Vila Nova de Famalicão.

2.2 Processo produtivo na TMG Automotive

A TMG Automotive é responsável por produzir uma ampla gama de componentes para a aplicação no interior automóvel e possui na sua matriz de produtos, gamas desde Policloreto de vinilo (PVC), Poliuretanos (PUR) e termoplásticos elastómeros (TPE). O uso eficiente destas matérias-primas é possível produzir todo o tipo de tecidos plastificados, e assim, revestir todo o interior automóvel, como o painel de instrumentos, painel de porta, assentos, consolas centrais, manete de mudanças, travão de mão, entre outros.

Independente do material e técnica a ser usada no fabrico dos revestimentos, existem coisas comuns a todos, nomeadamente a existência de três camadas principais, a camada superficial, a camada intermedia e a camada do avesso, podendo ainda, existir subcamadas.

A camada superficial corresponde à laca e define as propriedades de toque e brilho, alem de conferir resistência à erosão superficial, entre outros. A camada intermédia é, vulgarmente, composta por três subcamadas, a camada compacta que pode ser PVC, PUR ou TPE e pretende garantir a resistência mecânica, elasticidade e a aparência, uma camada de espuma com o objetivo de adicionar espessura e proporcionar "estrutura ao artigo" e pode, adicionalmente, conter uma laca de avesso que visa a aliar a adesão a um hotmelt utilizado pelo cliente no processo de revestimento de peças injetadas. É de notar que existem exceções em que a camada de espuma não é utilizada, em particular naqueles mencionados acima. Existe, por fim, a camada do avesso, baseada num suporte têxtil e confere integridade ao estratificado.

Contudo, o principal objetivo incide na camada compacta, onde existe maior facilidade em combater a propagação de chama, visto que tanto as lacas como o substrato têxtil apresentam um comportamento extremamente inflamável.

A produção de artigos com base TPE encontra-se esquematizada na figura 2

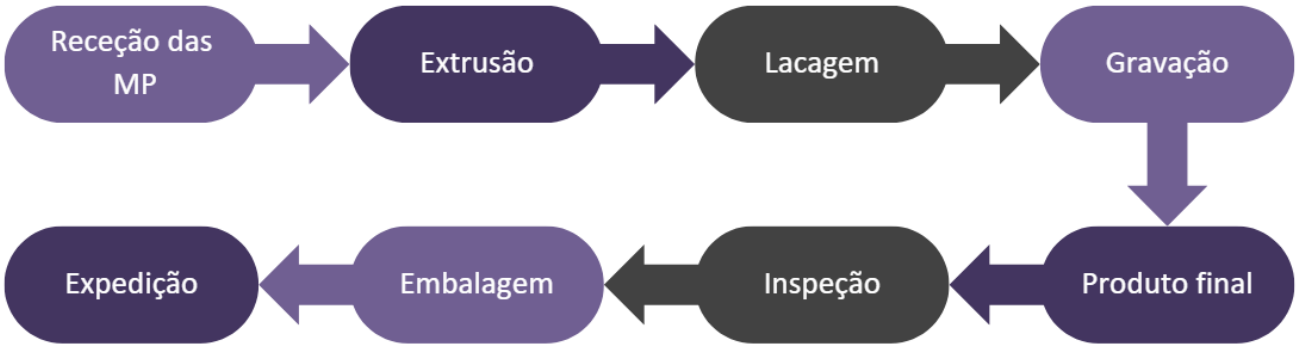


Figura 2-Processo produtivo de artigos com base TPE

1) Receção de matérias primas

O processo inicia-se pela receção administrativa e física das matérias-primas, designadas por MPs. Ocorre nesta etapa não só a receção como o controlo de qualidade da matéria-prima, de modo a validar a sua utilização.

2) Extrusão

De modo a fabricar um artigo por extrusão não é necessário preparar MPs, visto que estas são adquiridas previamente aditivadas, em forma de grânulos, permitindo a sua aplicação diretamente na extrusora. Dito isto, apenas é necessário o processo de secagem, caso se justifique, e a incorporação de pigmento em forma de masterbach de forma a fornecer a cor pretendida ao produto. A extrusão em si, na TMG Automotive, consiste num processo industrial de conversão de matérias-primas em grão num filme compacto de TPO. Para o processo são utilizadas duas extrusoras de duplo fuso que são acopladas à mesma fieira e atuam em simultâneo permitindo assim a produção de camadas distintas, sejam elas do mesmo material ou não, este processo toma por nome co-extrusão.

3) Lacagem

A lacagem incide na aplicação de dispersões de poliuretano, sejam elas de base solvente ou de base aquosa, na superfície do filme extrudido, ou seja, sobre a camada compacta. As lacas aplicadas na TMG tem como principal função:

- Aumentar a durabilidade do material
- Conferir resistência à abrasão e ao risco
- Resistência à radiação UV
- Resistência a agentes químicos.

A constituição da laca diverge entre lacas aquosas e lacas de base solvente, a sua constituição está representada nas seguintes figuras 3 e 4.

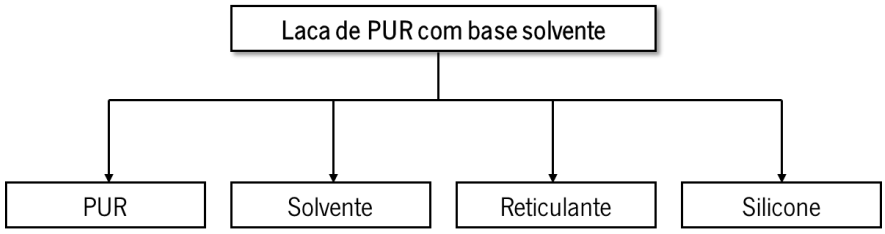


Figura 3-Constituição de uma laca com base solvente

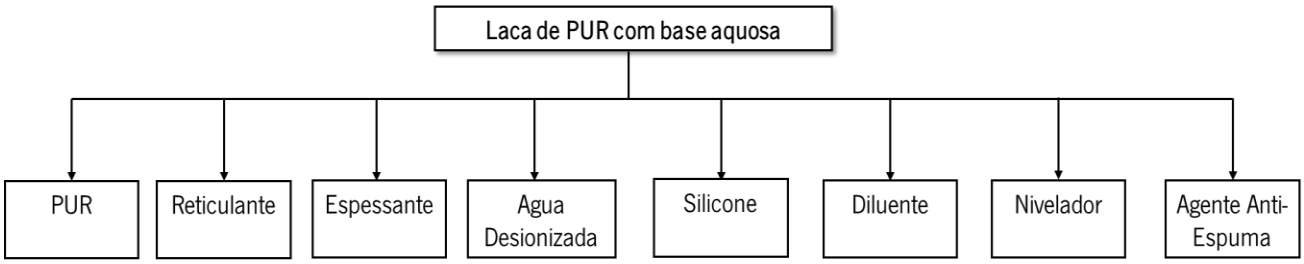


Figura 4-Constituição de uma laca com base aquosa

4) Gravação

O processo de gravação é, geralmente, a última etapa efetuada na fase de produção dos revestimentos. Esta etapa é opcional e permite com que o substrato adquira textura, assemelhando-se à pele natural.

A gravação pode ser efetuada por dois meios

- Com recurso a um papel com a textura pretendida gravada na sua superfície. Este tipo de gravação proporciona uma textura mais menos pronunciada no material. No entanto, esta técnica pode apenas ser aplicada em artigos PVC ou PUR.
- Segundo a ação de cilindros que apresentem na sua superfície a textura pretendida, a técnica usada em TPEs. Os cilindros pressionam o material entre eles a elevadas temperaturas, entre 200°C e 240°C, deformando a superfície do revestimento de forma permanente.

5) Produto terminado

Nesta fase ocorre o controlo de qualidade do material de forma a garantir que este foi realizado em conformidade com os padrões da empresa.

6) Inspeção final

Na inspeção final o artigo é submetido à deteção, marcação e/ou remoção de eventuais defeitos, como também o corte das ourelas.

7) Embalagem

Nesta fase, o artigo é embalado de acordo com os requisitos do cliente.

8) Expedição

Por fim, o produto final, já embalado, é expedido para cliente.

3. ESTADO DE ARTE

3.1 Polímeros no setor automóvel

Como referido anteriormente, o setor automóvel tem apostado na redução do peso dos veículos, a qual se deve, essencialmente, pela substituição de componentes metálicos por polímeros.

Os componentes poliméricos têm inúmeras vantagens sobre os componentes metálicos, entre elas estão:

- Eficiência no combustível - Um veículo mais leve requer menos combustível para o mover.
- Flexibilidade no design - Os polímeros permitem a criação de novos designs, com formas de maior complexidade.
- Melhora a segurança - Redução da força de impacto experienciada pelo ocupante em caso de acidente.
- Custo-benefício - Redução do custo de produção devido a maior facilidade de processamento, menor desperdício e ciclos de processamento mais curtos.
- Conservação de energia e recursos - Requer menos energia para processar polímeros que metais e redução da pegada de carbono associada ao processamento (Abedsoltan, 2024b; Pradeep et al., 2017b; Zhang & Xu, 2022b).

Na figura 5 estão presentes alguns desafios e soluções que o setor automóvel enfrenta atualmente.

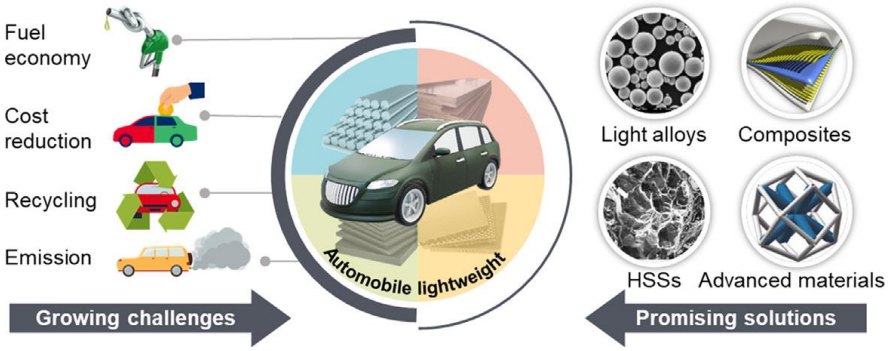


Figura 5- Desafios e soluções relacionados com a sustentabilidade do setor automóvel, adaptado de (Zhang & Xu, 2022b)

O automóvel moderno, ao contrário do automóvel do passado, tem na sua constituição uma grande vertente polimérica, permitindo que cumpra com as regulações e objetivos impostos pela sociedade. Uma redução de 10% do peso de um automóvel resulta numa melhora da eficiência do combustível entre 6% e 8%. Um dos fatores relevantes é a reciclagem, onde nos polímeros é mais barata e fácil que nos metais (Pradeep et al., 2017b).

Na figura 6 é possível constatar o aumento na utilização de polímeros no automóvel, sendo que em 2020 os polímeros compunham, em média, 18% de todo o peso do automóvel. De 1970 até 2010 foi constatado um aumento do peso medio dos automóveis, este fenómeno é explicado pela concessão de carros de maior tamanho, conforto e com mais funcionalidades. É importante notar que o aumento da presença de polímeros no automóvel não se traduziu, diretamente, numa redução de peso nos veículos. O que realmente impulsionou essa redução foi o desenvolvimento de soluções sustentáveis, que com menos material conseguem desempenhar a mesma função (Ortego et al., 2023; Zhang & Xu, 2022b).

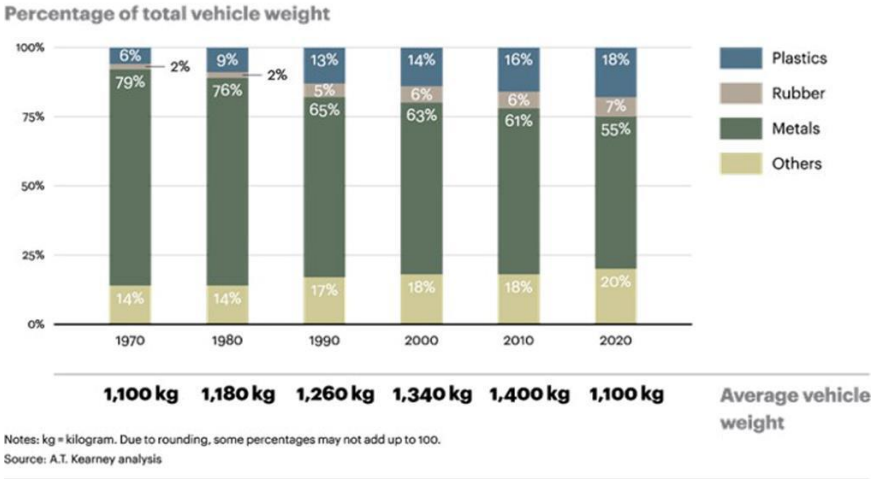


Figura 6- Evolução da utilização de polímeros no automóvel moderno, adaptado de (Bouzouita, 2016)

Os polímeros estão presentes em diversos componentes do veículo, na figura 7 é possível reparar que fazem parte do automóvel no seu todo, os plásticos termoplásticos e borrachas estão presentes em todo o veículo, a figura a baixo demonstra onde se encontram os polímeros ao longo do automóvel (Bouzouita, 2016.).

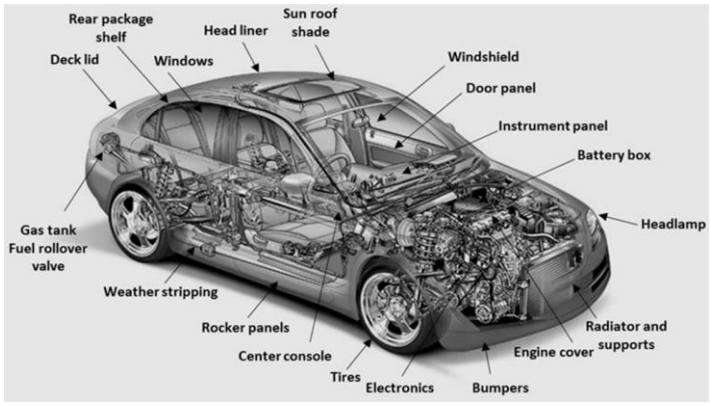


Figura 7- Presença dos polímeros ao longo do automóvel, adaptado de (Bouzouita, 2016.)

O desenvolvimento e inovação no setor automóvel está diretamente relacionado, com o desenvolvimento dos polímeros. Daí surge a importância de um desenvolvimento de novos componentes poliméricos, com foco na sustentabilidade e consciencialização ambiental.

3.2 Poliolefinas

As poliolefinas, também conhecidas por polialquenos, representam a maior classe de termoplásticos de uso comum (Niaounakis, 2015). Consistem em polímeros de alquenos simples como etileno, propileno, buteno, penteno e os respetivos copolímeros (Posch, 2011). As duas poliolefinas mais significativas e utilizadas são o polietileno (PE) e o polipropileno (PP). Estes polímeros são essenciais na indústria dos plásticos, desempenhando um papel crucial numa ampla variedade de aplicações, graças à sua resistência química, durabilidade, versatilidade e preço (Anand & Horrocks, 2016). O polietileno (PE) é vastamente empregue em produtos desde embalagens flexíveis até componentes de alta resistência para a construção civil (Patel, 2018). Por sua vez, o polipropileno (PP) distingue-se pela sua rigidez e resistência térmica, sendo escolhido para uma gama de produtos que inclui desde recipientes alimentares até componentes para o sector automóvel (Al-Ali et al., 2016.-a; Karger-Kocsis, 1999). Ambos são preferenciais não só pela sua reciclabilidade, mas também pelo equilíbrio entre custo e desempenho, tornando-os indispensáveis na produção em larga escala de bens de consumo e industriais

(Rajendran et al., 2012). A inovação contínua em catalisadores e técnicas de polimerização antevê uma expansão das funcionalidades e do âmbito de aplicação destes polímeros imprescindíveis.

3.2.1 Polietileno (PE)

O polietileno, derivado do monómero etileno, representado pela fórmula química [-CH2-CH2-], é um dos polímeros mais versáteis e amplamente utilizados no mundo. Esta simplicidade estrutural oculta uma complexidade surpreendente, pois dela derivam materiais com uma vasta gama de propriedades, devidas aos diferentes graus de ramificação nas cadeias poliméricas (Anand & Horrocks, 2016; Bühler-Vidal, 2018a; Patel, 2018; Posch, 2011). Estas ramificações têm um impacto direto e significativo na densidade e nas propriedades físicas do polietileno, o que resulta na sua divisão em três categorias principais: LDPE (Polietileno de Baixa Densidade), LLDPE (Polietileno Linear de Baixa Densidade) e HDPE (Polietileno de Alta Densidade). Na figura 8 está presente uma cadeia de polietileno.

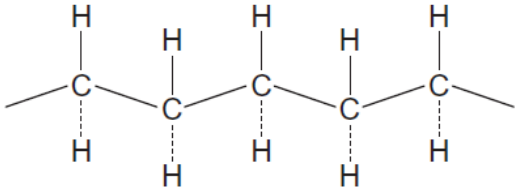


Figura 8 -Cadeia de polietileno

A produção de LDPE é realizada sob condições de alta pressão, o que resulta num polímero com elevada ramificação. Estas ramificações conferem ao LDPE uma disposição mais aleatória das cadeias poliméricas, conduzindo a uma cristalinidade reduzida e, consequentemente, a uma menor densidade. Estas características conferem propriedades como maior flexibilidade e transparência, tornando o LDPE ideal para aplicações como embalagens flexíveis, filmes para a agricultura e revestimentos (Bühler-Vidal, 2018a; Patel, 2018).

Por sua vez, o HDPE é sintetizado sob pressões mais baixas, resultando em cadeias poliméricas mais lineares e com menos ramificações. Esta estrutura mais organizada permite um empacotamento das cadeias, conferindo ao HDPE uma densidade e cristalinidade superiores. Como resultado, o HDPE possui uma resistência maior e é utilizado numa variedade de aplicações que requerem durabilidade, incluindo recipientes rígidos, tubulações para água e gás, e componentes automóveis (Patel, 2018; Sehanobish, 2018a).

O LLDPE, posiciona-se entre o LDPE e o HDPE em termos de propriedades, possuído elevada deformação extensional, mas menor resistência ao fundido (Anand & Horrocks, 2016).

Em suma, a diversidade do polietileno, evidenciada pela existência do LDPE, LLDPE e HDPE, ilustra a capacidade de ajustar a estrutura molecular de um polímero para satisfazer uma ampla gama de necessidades industriais e comerciais. Cada tipo de polietileno oferece um conjunto distinto de propriedades, tornando-o indispensável numa série de aplicações, desde as embalagens do dia a dia até componentes críticos em infraestruturas e na indústria. Na figura 9 está presente uma representação dos tipos de cadeias (Bühler-Vidal, 2018b; Sehanobish, 2018b).

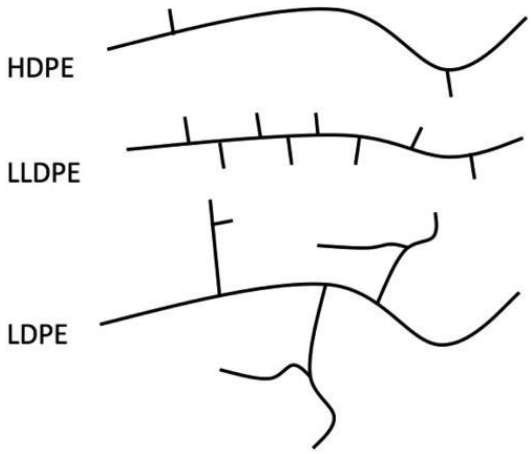


Figura 9- Vários tipos de cadeias de polietileno

3.2.2 Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) representa uma poliolefina derivada do monómero de propileno. A sua processibilidade por métodos convencionais, aliada às suas notáveis propriedades mecânicas e resistência química, consagram-no como um material amplamente usado em diversos setores (Hossain et al., 2024). Ao contrário do etileno, o propileno não apresenta simetria devido à presença de um grupo metilo ligado a um dos carbonos, onde, no etileno, ocorre uma ligação dupla. A comparação entre a estrutura simétrica do etileno e a do propileno permite afirmar que o último possui uma estrutura "head to tail". Onde [CH-CH3) representa a cabeça e [CH2] a cauda. A configuração estrutural pode variar conforme a posição do grupo metilo, resultado em matrizes atáticas isostáticas e sindiotáticas. A possibilidade de obter estruturas semi-cristalinas ou amorfas do mesmo material, faz com que o polipropileno seja empregado em diversas áreas, como embalagem, automóvel e indústria médica (Al-Ali et al, 2016). Na figura 10 estão presentes os vários tipos de polipropileno.

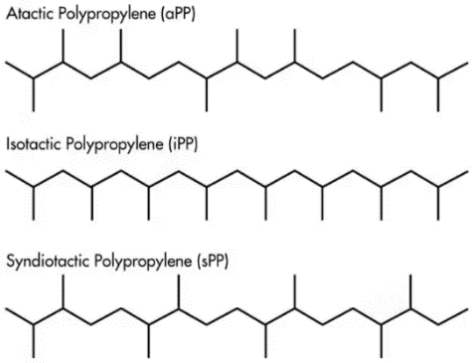


Figura 10- Vários tipos de cadeia de polipropileno

3.3 Elastómeros termoplásticos (TPE)

Os elastómeros termoplásticos, também conhecidos como TPE, são sistemas bifásicos compostos por uma fase termoplástica e uma fase elastomérica (Biron, 2013b; Spontak & Pate1, 2000.). A combinação destas duas fases faz com que, à temperatura ambiente, os TPE apresentem um comportamento mecânico semelhante ao das borrachas convencionais, como elevada extensibilidade e recuperação da sua forma original, no entanto, a temperaturas elevadas, fluem (Meyer & Keurentjes, 2005; Spontak & Pate1, 2000.). Podendo assim ser processados como termoplásticos. Isto é possível devido à natureza física das ligações, permitindo que os elastómeros termoplásticos sejam recicláveis, e processados de forma convencional com técnicas de processamento de termoplásticos (Biron, 2013b; Meyer & Keurentjes, 2005; Processing and Recycling Advantages Drive Growth in Thermoplastic Elastomers, 2004).

Quando comparados com borrachas vulcanizadas convencionais, os TPE, apresentam vantagens e desvantagens que devem ser ponderadas na escolha de matérias-primas. Na seguinte tabela estão descritas algumas delas.

Vantagens:

- Processamento mais simples já que temos os TPE são processados como termoplásticos, que por norma são processos mais eficientes e baratos.
- Reciclagem mais simples.
- Custos de energia reduzidos devido a ciclos reduzidos.
- Já que grande parte dos TPE tem uma densidade menor que as borrachas convencionais, o seu custo por volume é por vezes mais baixo.

Desvantagens:

- Os TPE têm, por norma, temperaturas de serviço reduzidas, o que leva a não serem indicados aplicações a grandes temperaturas.

Este conjunto de vantagens faz com que os TPE têm substituído as borrachas convencionais em diversos setores, que não requerem temperaturas de serviço elevadas. Os TPE são usados em diversas indústrias como, automóvel, construção, calçado, medica, entre outras. Nomeadamente no setor automóvel, os TPE encontram-se no revestimento interior, em partes do revestimento exterior, no para choques, entre outros (Biron, 2013b).

Os TPE podem ser divididos em dois grandes grupos. Os copolímeros de bloco e misturas de polímeros. No primeiro caso, os TPE surgem da formação de uma estrutura de copolímeros em bloco, que pode ser descrita por A-B-A, onde A é um segmento termoplástico e B um segmento elastomérico. Os segmentos termoplásticos, rígidos, conferem ao material coesão e rigidez à temperatura ambiente, enquanto, os segmentos elatoméricos, flexíveis, são responsáveis pelas características elásticas do material. Os segmentos são interligados por pontos que se assemelham à vulcanização, na medida em que impedem o deslizamento das cadeias quando impostas a esforço. Contudo, a natureza física das ligações permite que, a elevadas temperaturas, o material flua, podendo assim ser processado como termoplásticos. Posteriormente, quando o material é arrefecido, estabelecem-se novamente ligações cruzadas, fixando assim o material (Biron, 2013b; Holden, 2011).

No caso das misturas de polímeros, os TPE são formados pelas ligações de um termoplástico semi-cristalino com um elastómero amorfo. Esta associação é conseguida a partir de uma mistura física que pode ocorrer num misturador ou numa extrusora. Morfologicamente as fases são continuas, e por vezes a fase elastomerica é deliberadamente reticulada, por um processo de mistura mecânica intenso, denominado de "Vulcanização dinâmica" (Holden, 2011; Mohite et al., 2022).

Dentro da família dos elastómeros termoplásticos, destacam-se os TPS (Copolímeros de bloco estireno), TPU (Poliuretano Termoplástico), TPA (Copoliamidas Termoplásticas), TPV (Termoplásticos Vulcanizados), TPO (Poliolefinas Termoplásticas), entre outros. No âmbito deste projeto serão abordados em profundidade TPV e TPO.

3.3.1 TPV (Termoplásticos Vulcanizados)

Os TPV são elastómeros termoplásticos preparados por vulcanização dinâmica, isto é, a fase elastómera do TPE é vulcanizada, o que garante ao material uma melhoria significativa nas propriedades. Quando comparados com outros TPE, os TPV são consideravelmente menos solúveis, é registado

também um aumento da resistência à tração, tensão e estiramento de rotura. Este aumento está diretamente relacionado com a densidade de reticulações e com tamanho das partículas de vulcanizado

A morfologia dos TPV, ao contrário dos TPS, é geralmente definida por uma fase de borracha vulcanizada dispersa numa matriz termoplástica. O aumento do diâmetro das partículas e densidade de vulcanizado origina uma melhora nas propriedades mecânicas do composto. O fenómeno responsável pela vulcanização é "vulcanização dinâmica". A "vulcanização dinâmica" ocorre quando existe a reticulação da fase elastomérica, enquanto está a ser misturada com a fase termoplástica. O processo é levado a elevadas taxas de corte e a temperatura, superior à temperatura de fusão do termoplástico, de modo a ativar o processo de vulcanização. O resultando na morfologia retratada abaixo na figura 11 (Babu & Naskar, 2010; Bhattacharya et al., 2020; Biron, 2013b; Kear, 2003).

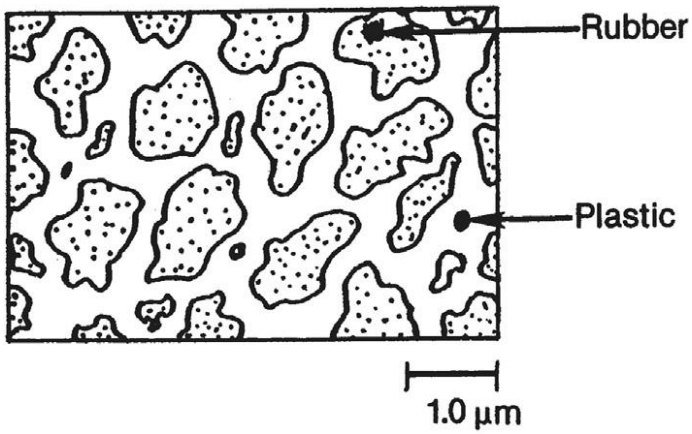


Figura 11- Morfologia de um TPV, adaptado de (Biron, 2013b)

3.3.2 TPO (Olefinas termoplásticas)

Os TPO são definidos como materiais que combinam poliolefinas semi-cristalinas com elastómeros amorfos. A maior diferença entre TPO e TPV é que no caso dos TPO é um sistema de fase contínua com fase elastómera e olefinica ligadas entre si, enquanto os TPV apresentam uma estrutura descontinua (Biron, 2013b; Holden, 2011).

As propriedades do material são determinadas pela distribuição, tamanho e forma de ambas as fases. A fase olefinica é quase sempre contínua, por outro lado, a fase elastómera pode tanto ser contínua como discreta. Os TPO cobrem uma vasta gama de propriedades, essencialmente posicionam-se entre as borrachas "moles" e os plásticos de engenharia. Os TPO podem ser formulados para combinar rigidez e resistência ou produtos mais semelhantes à borracha (Biron, 2013b; Kato, 2007).

A principal vantagem dos TPO em relação a borrachas vulcanizadas é o custo-benefício. Os TPO têm um comportamento mecânico semelhante às borrachas vulcanizadas, no entanto, a mistura entre

poliolefinas e elastómero é mais vantajosa, financeiramente, que um material unicamente elastómero. A facilidade de processamento dos TPO faz com que o material seja aplicado em inúmeras indústrias. Em particular, no interior automóvel, onde os revestimentos compostos essencialmente por PVC, tem vindo a ser substituídos por TPO. Na figura 12 encontra-se a morfologia de um TPO (Joshi, 1993.; Mohite et al., 2022).

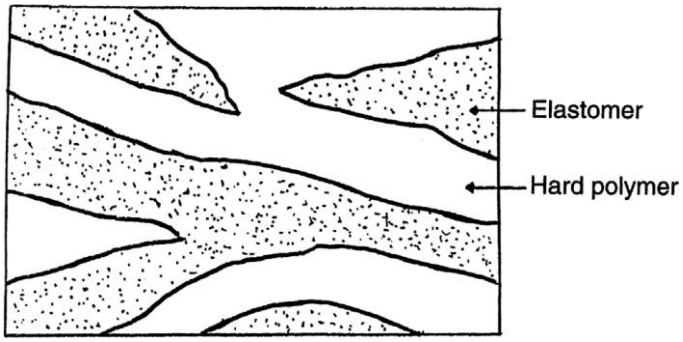


Figura 12-Morfologia de um TPO, adaptado de (Biron, 2013b)

3.4 Combustão em polímeros

Os polímeros termoplásticos, sobretudo aqueles com alto teor de carbono, são intrinsecamente inflamáveis devido à sua natureza petroquímica. A combustão em polímeros é um processo complexo que envolve diversos mecanismos físicos e químicos. No entanto, depende essencialmente de três fatores: Combustíveis, Comburentes e calor. O comburente é, geralmente, o Oxigénio presente no ar. E os combustíveis são substâncias voláteis oriundas da decomposição térmica de polímeros (Elomaa et al., 1997; Quintiere, 2006b).

Um modelo simplificado de explicar o fenómeno da combustão, é o triângulo da combustão. Este é composto por os fatores mencionados acima, combustível, comburentes e calor. O modelo defende que a remoção de um destes fatores impede a combustão (Delichatsios, 2020b; Elomaa et al., 1997). Na figura 13 está presente uma representação do triângulo da combustão.

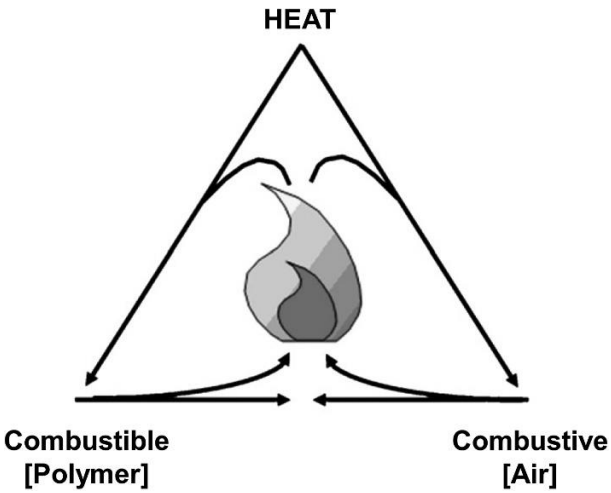


Figura 13- Triangulo da combustão, adaptado de(Hu & Wang, 2020.)

A combustão nos polímeros é, geralmente, impulsionada por decomposição térmica de cadeias, o que leva à cisão das mesmas em fragmentos menores e voláteis. Para isto acontecer, é necessário fornecer energia, em forma de calor, de modo a quebrar as ligações covalentes entre átomos (Morgan & Gilman, 2013). Na figura 14 está presente um esquema demonstrando o processo de combustão em polímeros.

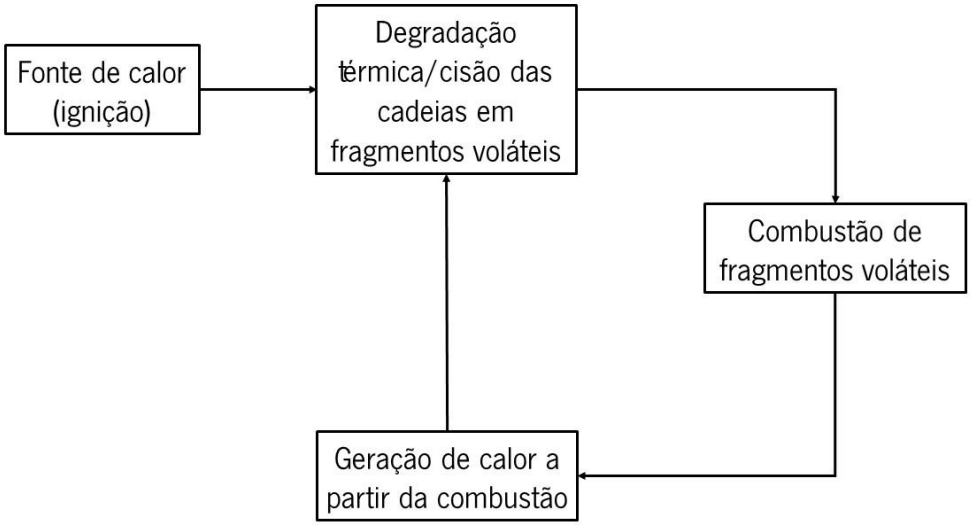


Figura 14- Ciclo da combustão de polímeros

O ciclo termina quando algum dos fatores do triangulo de combustão falha, existem mais fatores a ter em consideração como a libertação de resíduos na combustão do polímero, a química do polímero,

a intensidade da fonte de ignição. No entanto, o esquema acima é verdadeiro para a generalidade dos polímeros (Innes & Innes, 2011).

3.5 Retardantes à chama

Ao longo do século XX o uso de polímeros aumentou de forma exponencial, o que resultou na utilização de polímeros em diversas áreas. Inclusive em áreas onde o seu comportamento inflamável é um risco para a vida e propriedade. Dessa forma, foram desenvolvidas substâncias com efeito retardante à chama, que procuram interromper o "triangulo do fogo", de modo a extinguir, ou no minino, abrandar o fenómeno da combustão (Hu & Wang, 2020.; Innes & Innes, 2011).

3.5.1 Mecanismos de ação

Existem inúmeras substâncias com efeito retardante à chama. No entanto, como atuam no combate à chama varia entre si. De modo a selecionar o retardante à chama mais adequado, é necessário compreender de que forma ele atua no combate à combustão. Existem, essencialmente, três formas de combater a chama, combate na *fase gasosa, fase condensada* e os *sistemas "intumescentes".*

Fase Gasosa- Os polímeros, tal como outros combustíveis, quando ocorre pirolise, libertam substâncias capazes de reagir com o oxigénio atmosférico, de modo a propagar a chama por reações radicalares (Hu & Wang, 2020.; Levchik, 2006; Lewin & Weil, 2001).

$$H\bullet + O_2 \rightarrow OH\bullet + O\bullet$$

$$O\bullet + H_2 \rightarrow OH\bullet + H\bullet$$

A reação exotérmica maioritariamente responsável por fornecer ao sistema energia é a seguinte

$$OH\bullet + CO \rightarrow CO_2 + H\bullet$$

De modo a abrandar, ou parar, a combustão, é imperativo interromper estas reações. O mecanismo de ação, na fase gasosa, consiste em libertar substâncias que reajam com os radicais OH e O. E com isso diluir a concentração de oxigénio, dificultando os processos de propagação de chama. Este fenómeno é possível a partir da libertação de substâncias reativas pelo retardante à chama, quando expostos a elevadas temperaturas, certos retardantes decompõem-se libertando radicais (R) que, posteriormente, tem um comportamento ditado pelas seguintes equações:

$$HR + H \rightarrow H_2 + R$$

$$HR + OH \rightarrow H_2O + R$$

Ocorre um processo cíclico, onde os radicais vão progressivamente diluindo a concentração de oxigénio à volta da fonte de combustão até que esta acabe (Hu & Wang, 2020.; Levchik, 2006; Lewin & Weil, 2001; Morgan & Wilkie, 2007).

Fase condensada – Os mecanismos de ação na fase condensada removem energia do sistema atuando como um dissipador de calor ou formando uma "barreira de carbonizado" que impede a transferência de calor e de massa (Lewin & Weil, 2001; Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 2014).

Os dissipadores de calor sofrem decomposição endotérmica sem libertar gases inflamáveis, ocorrendo, por vezes libertação de vapores que diluem a concentração de oxigénio.

Na outra opção, é formada uma barreira de carbonizado. Este fenómeno pode ser explicado pela formação de estruturas reticuladas. Já foi comprovado que a reticulação, em grande parte dos casos, reduz a combustibilidade (Y. Kim et al., 2021). A ligação entre cadeias por ligações covalentes prova-se mais estável quando comparadas com pontes de hidrogénio, o que significa que é necessária maior energia para as desfazer. A formação de estruturas reticuladas, durante a combustão, deve-se a sinergias entre Fosforo e Nitrogénio. Na figura 15 está representado o mecanismo de ação na fase condensada.(Hu & Wang, 2020.; Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 2014.).

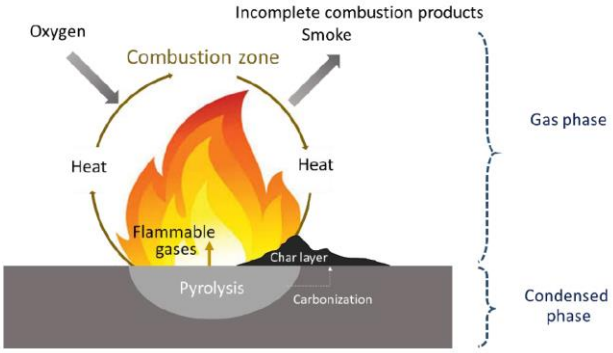


Figura 15- Mecanismos de retardança à chama na fase condensada, adaptado de (Y. Kim et al., 2021)

Sistemas intumescentes- Os sistemas intumescentes são uma forma de combate à chama na fase condensada. No entanto, o seu mecanismo de ação é muito distinto dos sistemas na fase condensada. Nos sistemas intumescentes é criada uma barreira protetora na superfície do material, protegendo-o da combustão e da pirólise, isolando o material da fonte de calor e de oxigénio. Por norma, as formulações intumescentes contem três componentes: uma fonte de ácido, como o polifosfato de amónio, um dador de carbonos, por exemplo, pentaerythrithol e um agente expansor, que pode ser,

fosfato de melamina (Hu & Wang, 2020.; Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 214.). Na figura 16 está demonstrado um esquema do funcionamento do sistema intumescente.

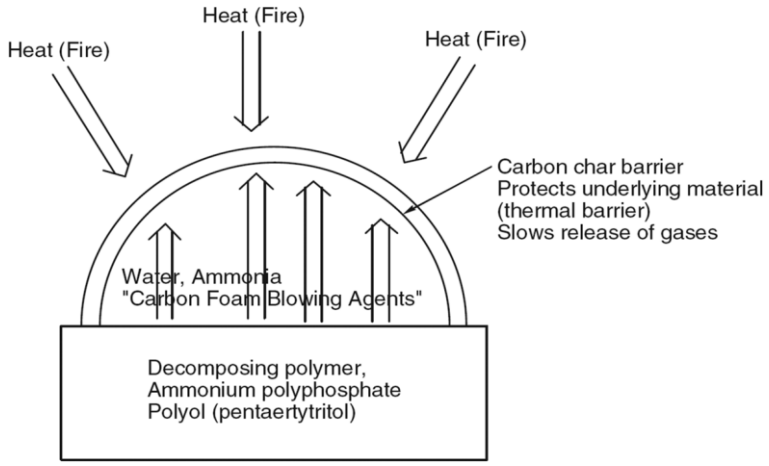


Figura 16- Esquema de um sistema intumescente, adaptado de (Morgan & Gilman, 2013)

3.5.2 Retardantes à chama halogenados

Os retardantes à chama halogenados representam a classe mais diversa de retardantes à chama. Para serem eficientes, os retardantes à chama halogenados libertam radicais halogenados a temperaturas abaixo da temperatura de decomposição do polímero. Teoricamente, existem quatro elementos químicos que podem ser considerados radicais halogenados, fluor bromo cloro e iodo. Os retardantes à chama bromados são os mais usados entre todos, pois conseguem ter boa eficiência no combate à chama, preço e dano nas propriedades mecânicas e físicas dos polímeros. Os retardantes à chama halogenados combinam a ação na fase condensada e na fase gasosa, no entanto, atuam maioritariamente na fase gasosa (Hu & Wang, 2020.; Innes & Innes, 2011).

Compostos bromados alifáticos são mais eficientes que compostos bromados aromáticos, no entanto o seu uso é limitado a certos polímeros. Os compostos aromáticos exibem boa estabilidade térmica, podendo ser usados em polímeros com elevadas temperaturas de processamento. Uma das maiores desvantagens dos compostos aromáticos é a sua baixa resistência à luz UV, a energia fornecida pela luz UV faz com que os radicais de bromo se dissociem, o que faz com que, quando a caso de chama, existam menos radicais no combate à chama. Isso faz que, os compostos bromados sejam usados em conjunto com estabilizadores UV como HALS (Marney et al., 2008; Pawelec, 2014; Xie et al., 2015).

Um dos problemas associados ao uso de compostos halogenados é a libertação de gases tóxicos, existem estudos que relacionam a libertação de halogenetos com problemas respiratórios e neurológicos. Há também evidencias que os halogenetos são considerados um perigo para a vida animal. Os retardantes à chama halogenados são, muitas vezes usados em sinergia com trióxido de antimónio, o trióxido de antimónio facilita a libertação de halogenetos, tornando-os mais eficientes. Esta sinergia apesar de eficiente, agrava o problema ambiental dos retardantes à chama halogenados (Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 2014).

Apesar de, em comparação com outras classes de retardantes à chama, os compostos bromados terem maior eficiência em relação à concentração de retardante, os problemas ambientais e de saúde associados com o seu uso, limitam a sua aplicação em algumas áreas.

A eficiência dos retardantes à chama bromados está relacionada com a força da ligação covalente entre o carbono e o bromo, onde a sua força é menor, o que se traduz numa maior facilidade na libertação de halogenetos, quando comparados com os restantes. A sua reação inicia com a dissociação do bromo segundo a seguinte equação:

$$R{-}Br \rightarrow {}^{\cdot}R + Br$$

Imediatamente depois da dissociação o halogeneto liga-se a um hidrogénio, que pode ser proveniente do polímero ou do retardante (Hu & Wang, 2020.; Innes & Innes, 2011). A seguinte sequência de reações explica o comportamento de um retardante à chama bromado alifático:

$$Br + CH_2{-}CH_2 \rightarrow CH{-}CH_2 + HBr$$

$$CH\text{-}CH_2 \rightarrow CH{=}CH$$

Na figura 17 estão presentes alguns dos tipos de retardantes à chama halogenados mais comuns.

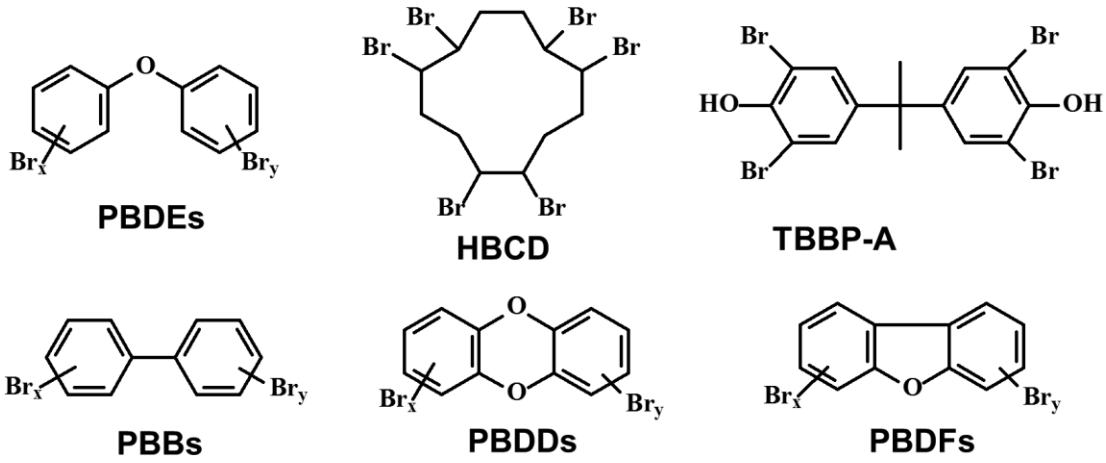


Figura 17- Vários tipos de retardantes à chama halogenados, adaptado de (Hu & Wang, 2020.)

3.5.3 Retardantes à chama fosforados.

Os retardantes à chama fosforados surgem como principal alternativa aos retardantes à chama halogenados. Apesar de os voláteis fosfóricos serem bastante eficientes no combate à chama na fase gasosa, os retardantes fosforados tem uma ação maioritariamente na fase condensada, pois existe a dificuldade de desenvolver compostos fosfóricos que se decomponham a uma gama de temperaturas acima da temperatura dos polímeros (Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 2014.).

Existem vantagens e desvantagens sobre o uso de retardantes à chama fosforados. Em comparação com os halogenados, os retardantes baseados em fosforo apresentam maior estabilidade UV, menor propensão de fumo, são biodegradáveis e dispensam a sinergia com o trióxido de antimónio, sendo assim uma opção "verde", o que impulsiona ainda mais o seu uso. Por outro lado, os retardantes à chama fosforados, para obter a mesma eficiência que os retardantes halogenados, tem de ser usados em maior quantidade, grande parte dos retardantes apresentam uma baixa estabilidade térmica. Em particular nas poliolefinas, os compostos fosforados apresentam baixa eficiência em poliolefinas, amenos que um agente de carbonização seja usado (Hu & Wang, 2020.; Innes & Innes, 2011; Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 1014.).

Os retardantes à chama fosforados mais usados são fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, hipofosfitos e fosfónios, na figura 18 estão presentes possíveis fórmulas químicas para cada.

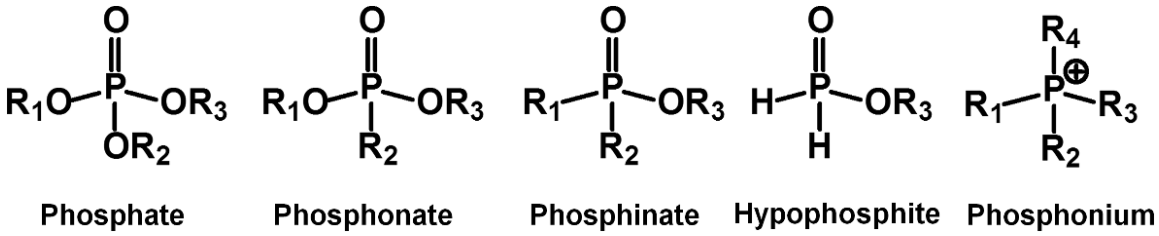


Figura 18- Vários tipos de retardantes à chama fosforados, adaptado de (Hu & Wang, 2020.)

3.5.4 Retardantes à chama baseados em nitrogénio

Os retardantes à chama nitrogenados desempenham um papel crucial na indústria, observando um crescimento constante nos últimos anos. Em geral, os retardantes fosfóricos são comumente utilizados em conjunto com os nitrogenados, e vários estudos destacam a sinergia entre eles. Os retardantes nitrogenados podem ser divididos em dois grupos principais, dependendo do mecanismo de ação (Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 2020.).

O primeiro grupo, predominantemente derivado de amoníaco ou melamina, é líder de prevalência. O seu principal mecanismo envolve reações endotérmicas que libertam gases não inflamáveis, como nitrogénio, desempenhando um papel crucial na supressão da combustão, Muitas vezes, esses retardantes são utilizados na forma de sal, proporcionando maior estabilidade térmica (H. H. Kim et al., 2023; Levchik, 2006; Lewin & Weil, 2001; Li et al., 2005; Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 2014.)

O segundo grupo de retardantes de chama nitrogenados destaca-se pela sua forte interação com a matriz polimérica. As suas reações na fase condensada levam à decomposição ou carbonização intensa da matriz. Devido à necessidade de uma interação especifica com a matriz polimérica, a sua aplicação é limitada a um número restrito de polímeros.

Um exemplo importante de retardante de chama nitrogenado é o fosfato de amónio (APP), um sal inorgânico de ácido polifosfórico e amoníaco com cadeias lineares e ramificadas. Quando expostos a calor ou fogo, estes retardantes começam a decompor-se, resultando na liberação de ácido fosfórico e amoníaco.(Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 2014.)

A melamina, os seus produtos de condensação e sais, são amplamente utilizados como retardantes de chama. Em muitas aplicações, são combinados com retardantes fosforados, hidratos metálicos e retardantes halogenados. Independentemente da combinação, a melamina passa por decomposição endotérmica, causando o arrefecimento da matriz polimérica e a libertação de gases não combustíveis, como água, CO2 e amoníaco. A estabilidade térmica desses sais de melamina é influenciada pela fonte de ácido utilizada (Gaan et al., 2008; H. H. Kim et al., 2023).

3.5.5 Nano argilas

O uso de nanoargilas como retardantes de chama em matrizes poliméricas tem-se revelado promissor. As suas propriedades de barreira e a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais fazem das nanoargilas um retardante de chama bastante eficiente. Um dos pontos que favorece as nanoargilas é a sua eficiência a baixas concentrações, podendo obter bons resultados com cerca de 5% de concentração (Kausar, 2020; Mishra & Vaidyanathan, 2019;Kaynak et al., 2010).

No entanto, existe uma dificuldade na implementação das nanoargilas, devido à sua tendência de aglomerar em durante o processamento, tornando-se um desafio obter uma morfologia bem dispersa. O facto de as nanoargilas compreenderem uma parte orgânica faz com que tenham de ser processadas a temperaturas ligeiramente reduzidas, impondo assim mais constrangimentos à sua aplicação (Kausar, 2020; Ozkaraca & Kaynak, 2012).

3.5.6 Cargas minerais

Outra forma de conferir ao material combustibilidade reduzida é a introdução de cargas minerais na matriz polimérica. O termo "carga" vem normalmente com a conotação de redução de custo, não é caso das cargas minerais usadas como retardantes à chama, somente o carbonato de cálcio é usado como carga retardante e com redução de custos. O que difere o termo carga de aditivo é pela percentagem de massa usada em formulações, onde a carga é usada em muito maiores quantidades. É importante notar que as cargas minerais podem ser usadas em menores concentrações, mas apenas nos casos onde surgem como co retardantes à chama ou materiais sinergistas (Hu & Wang, 2020.; Y. Kim et al., 2021).

Todos os retardantes à chama de importância industrial são óxidos, sulfetos, hidróxidos, carbonatos, boratos etc. Para ter um efeito retardante, por si, só as cargas minerais têm de ser incorporadas em concentrações que rondam por volta os 40-65%, existindo ainda formulações com 80% de carga. O aumento da concentração confere ao material dureza e faz com que este seja menos dúctil. No entanto, as concentrações de cargas usadas para conferir o efeito retardante tem um efeito negativo da resistência ao impacto e tenacidade. Apesar de várias tentativas o uso de apenas cargas minerais não é uma forma eficiente de tornar o material resistente à chama, mas formulações que combinam cargas minerais com retardantes orgânicos são usadas em diversos setores (Elbasuney, 2017; Hu & Wang, 2020.; Innes & Innes, 2011).

A incorporação de qualquer carga incombustível irá reduzir a flamibilidade do polímero devido à redução de material combustível, a taxa de difusão de oxigénio, aumentando a capacidade calorifica e a condutividade térmica. Certos materiais inorgânicos sofrem uma decomposição endotérmica juntando isso com a libertação de gases inertes, que reduzem a concentração de oxigénio no ar à volta da chama, é possível obter um bom efeito retardante de chama. No entanto, para ser eficiente, a decomposição tem de ocorrer numa janela de temperaturas estreita, acima da temperatura de processamento do polímero, mas abaixo da sua temperatura de decomposição (Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 2014.).

Na tabela 1 estão presentes as principais diferenças entre as famílias de diversos retardantes à chama, mediante uma serie de fatores

Fatores	Halogenados	Minerais	Fosforados
Eficiencia no combate à chama	Elevado	Baixo	Medio a elevado
Supressão de fumo	Baixo	Medio a elevado	Elevado
Impacto na saude/ambiente	Pobre	Bom	Aceitavel
Custo	Medio	Baixo	Alto
Custo no componente final	Baixo	Baixo a alto	Baixo a alto
Densidade do produto final	Baixo a medio	Alto	Baixo
Intreferencia com produtos UV	Alto	Baixo	Baixo
Dano dos produtos resultantes da decomposição	Alto	Baixo	Medio

Tabela 1- Diferenças entre famílias de retardantes

3.5.7 Fatores que influenciam a eficiência de retardantes à chama

Existem determinados fatores que influenciam diretamente a atuação de retardantes à chama nos polímeros. Entre eles a concentração de retardante, a dispersão na matriz polimérica, Compatibilidade química entre o retardante e a matriz polimérica e sinergia entre retardantes.

- **Concentração de retardante**- Numa primeira impressão, este princípio parece bastante simples. Onde, maior quantidade de retardante significa que mais retardante entra em mecanismos de ação de combate à chama. Este comportamento é valido para grande parte dos retardantes, no entanto, existem casos, nomeadamente, nos retardantes à chama halogenados, onde, elevadas quantidades de retardante têm, um efeito antagonista e acabam por diminuir a eficiência do sistema.
- **Dispersão na matriz polimérica**- A má dispersão de qualquer aditivo na matriz polimérica reduz a sua eficiência. Este princípio é valido para os retardantes à chama. A má mistura e formação de aglomerados têm um impacto direto na eficiência do retardante. Este problema é mais prevalente nos retardantes à chama fosforados, pois, tendem a ser implementados em maiores concentrações.
- **Compatibilidade química entre retardante/matriz polimérica**- Um fator muito importante na eficiência dum retardante à chama é a sua compatibilidade com a matriz polimérica,

para determinados retardantes existem químicas de polímeros mais indicadas ao seu uso. Por exemplo, os retardantes à chama fosforados apresentam uma eficiência baixa em poliolefias, devido à ausência de oxigénio na cadeia polimérica.

- **Sinergia entre retardantes**- Existem várias evidências de uso de agentes sinérgicos no combate à chama. O mais comum são existirem agentes que aumentam a taxa de combate à chama, como é o caso entre a relação trióxido de antimónio-halogenado. No entanto, o uso de agentes sinérgicos pode surgir de modo a amenizar certos defeitos do retardante. Como, por exemplo, o uso de aminas impedidas com retardantes à chama halogenados. As aminas impedidas são estabilizadores UV que auxiliam na estabilidade do polímero e do retardante, podendo também auxiliar no combate à chama, com mecanismos semelhantes ao trióxido de antimónio.

3.5.8 Dificuldades na incorporação de retardantes à chama em TPE

A incorporação de retardantes à chama em TPE tem vários pontos positivos, levando assim os materiais a novas implementações. No entanto, existem inúmeros desafios à sua implementação. Por norma, os desafios estão relacionados com eficiência, compatibilidade, custo associado, efeito nas propriedades e regulamentações.

Existe dificuldades em encontrar retardantes à chama que apresentem um nível elevado de **eficiência** nos TPE, em concentrações reduzidas, ou seja, rentáveis para o uso.

A **compatibilidade** por vezes é um fator crucial na escolha de um retardante à chama, existem materiais, que, dada a sua natureza química, agrupam-se em grânulos de elevada dimensão, ou, por exemplo, migram para a superfície dos filmes de TPE.

O **custo** da implementação do retardante à chama não pode ser ignorado, muitos retardantes tem um custo elevado, quando comparados com a matéria-prima. Este elevado custo faz com que, para aplicações onde a margem de lucro é reduzida, a implementação de retardante à chama não seja rentável a nível de preço.

A implementação de retardantes à chama tem um efeito nas **propriedades dos materiais**, este efeito por norma é negativo. Os retardantes à chama causam um dano nas propriedades mecânicas, tornando o material menos flexível e mais dúctil. Existem também mudanças na reologia do polímero, o que pode ser positivo, dependendo do retardante à chama usado, no entanto, por norma é um efeito negativo.

As **regulamentações** nos últimos anos tem dificultado o processo de implantação de retardantes à chama, o uso de retardantes à chama halogenados tem sido desaconselhado e, em certos casos, proibido. Isto é um problema pois os retardantes à chama halogenados eram fáceis de implementar devido à sua eficiência a baixas concentrações.

A junção de todos os fatores enumerados acima faz com que a incorporação de retardantes à chama em TPE seja, um processo bastante complicado. É necessário ter em conta todos os fatores de modo a selecionar as matérias-primas certas, como também, as condições de processamento indicadas, em função das características das matérias-primas.

4. FASE EXPERIMENTAL

4.1 Matérias primas

As matérias primas usadas foram selecionadas de acordo com as necessidades da empresa para realizar este projeto, ao longo deste será usada uma formulação. A formulação 1 é usada na camada do avesso, presente em grande parte dos artigos compostos de TPE fabricados na TMG Automotive. No entanto, quando extrudido a espessuras reduzidas apresenta graves problemas no ramo da combustibilidade, sendo uma prioridade melhorar este requisito. Na tabela 2 encontra-se a composição da formulação 1.

Tabela 2- Composição da Formulação 1

Descritivo	Formulação 1
TPO	60%
LLDPE	20%
TPV-1	20%

A escolha dos retardantes à chama foi realizada em função de diversas diretrizes, foram usados retardantes já existentes na empresa, de diversas famílias. Com o intuito de verificar a viabilidade de cada um, aplicados na camada compacta. Outros retardantes foram encomendados, face à revisão bibliográfica realizada no inicio do trabalho. Na tabela 3 está presente o descritivo dos retardantes usados na primeira fase. No anexo II encontram-se as fichas técnicas dos materiais.

Tabela 3- Descritivo dos retardantes à chama a usar

Retardante à chama	Descritivo
Flamstab nor 116	Retardante à chama de Amina impedida
Kafit HFFR 00228 PP	MB de retardante à chama, sem halogêneos, com carrier em PP
Trioxido de antimonio	Masterbatch com retardante de Trióxido Antimónio com carrier LDPE (50:50)
ATH	Masterbatch com retardante de chama ATH_Thrihidrato de Alumina com carrier LDPE (50:50)

4.2 Metodologia experimental

Inicialmente foi questionado se seria possível realizar todos os ensaios de extrusão na extrusora mono-fuso, existente na empresa. Pois, no projeto individual, levantaram-se duvidas sobre a capacidade de mistura da extrusora mono-fuso. De modo a responder à questão, foram extrudidos quatro folhas, sendo uma de formulação base, e as restantes com 10% de três retardantes à chama distintos. O seu

principal objetivo foi serem submetidas a ensaios de microscopia ótica, e assim verificar se existem aglomerados, problemas de dispersão, que interrompam o funcionamento do retardante à chama.

A extrusão das folhas foi realizada numa extrusora existente na TMG, presente na figura 19. A mini-extrusora cujo output débito é de 8 kg/h, a velocidade de rotação do parafuso foi de 60 rpm, tem um L/D de 30, diâmetro de fuso de 25 mm e comprimento de fuso 750 mm. Está acoplada de uma fieira de filme plano com distribuidor do tipo "rabo de peixe".



Figura 19- Mini-Extrusora da TMG

O perfil de temperatura de processamento estão presentes na seguinte tabela 4, os filmes foram extrudidos com 10% em massa de retardantes à chama. Flamstab nor 166, ATH, e Trióxido de antimónio.

Tabela 4 - Perfil de temperatura do processamento

Perfil de temperatura	C°
Zona 1	180
Zona 2	190
Zona 3	200
Zona 4	210
Zona 5 e 6	220

4.3 Extrusão de amostras 1ªa fase

As Composições, mencionadas a cima, foram extrudidas na extrusora mono-fuso presente na empresa, as composições preparadas estão descritas na tabela 5.

Tabela 5- Composição das várias composições

Versões	Formulação 1	ATH	Kafit HFFR	Trioxido de antimonio	Flamstab nor 166
V1	100%	-	-	-	-
V2	95%	5%	-	-	-
V3	90%	10%	-	-	-
V4	80%	20%	-	-	-
V5	95%	-	5%	-	-
V6	90%	-	10%	-	-
V7	80%	-	20%	-	-
V8	95%	-	-	5%	-
V9	90%	-	-	10%	-
V10	80%	-	-	20%	-
V11	95%	-	-	-	5%
V12	90%	-	-	-	10%
V13	80%	-	-	-	20%

Na tabela 6 encontram se as condições de processamento para este ensaio de extrusão, apenas na fase seguinte e foi testada a influencia das condições de processamento na eficiência dos retardantes à chama. Nesta fase, as condições de processamento, presentes na tabela 6, foram selecionadas à semelhança de uma extrusão de TPE sem retardante.

Tabela 6 - Condições de processamento

Perfil de temperatura	C°	Velocidade de rotação do parafuso
Zona 1	180	60 rpm
Zona 2	190	
Zona 3	200	
Zona 4	210	
Zona 5 e 6	220	

Devido às limitações da mini-extrusora para controlar a espessura dos filmes estes apresentam pequenas diferenças na sua espessura, apesar de serem valores na ordem de grandeza dos 0.1mm, têm influência direta nos resultados.

4.4 Ensaio de extrusão 2ªa fase

Como os resultados de combustibilidade não foram alcançados, não foram realizados mais ensaios nas composições iniciais. A partir da análise dos resultados de combustibilidade, conclui-se que as principais razões para a ineficiência dos retardantes à chama são:

- Temperatura de processamento demasiado elevada,
- Concentrações de retardante à chama baixas;
- Qualidade dos retardantes à chama.

A abordagem inicial consistiu em realizar a extrusão à semelhança do processo, com as mesmas condições de processamento, apenas com a adição de retardante. Esta abordagem provou-se ineficiente, pois grande parte dos retardantes não se adequam a determinadas condições, nem ao material. Na nova abordagem todos os fatores foram tidos em conta de modo a melhorar a eficiência dos retardantes à chama.

4.4.1 Alteração de matérias-primas

Os novos materiais a serem testados foram selecionados devido a experiências com sucesso, realizadas em materiais TPE, é comum a todos terem registado bons resultados quando aplicados a cabos elétricos.

O primeiro material é uma Nanoargila, CLOSITE-20 A. esta é um filossilicato usado como retardante à chama em sistemas sem halogenados. Essencialmente aumenta as propriedades de barreira em compostos termoplásticos. Na sua ficha técnica é aconselhado o uso de uma extrusora duplo-fuso co-rotativa de modo a obter um nível de dispersão aceitável.

Os restantes materiais são APP, Pentarrythorl e Polifosfato de melamina, estes, em conjunto formam um sistema intumescente, como descrito acima. Sendo o APP a fonte de acido, o polifosfato de melamina o agente expansor e o pentaerytrol o dador de carbonos do sistema.

4.4.2 Produção de Masterbach

De modo a obter o máximo de eficiência dos retardantes acima mencionados, foi realizada previamente uma mistura. A extrusão das formulações foi realizada numa extrusora duplo-fuso co-rotativa presente no departamento de polímeros da Universidade do Minho, cuja fieira acoplada era de filamento. Após a extrusão do filamento este foi arrefecido a ar e por fim passado pelo granulador, também existente nas instalações do DEP, para assim obter grânulos de material pronto a ser processados na extrusora onde foi extrudido o filme plano.

A extrusora e o granulador estão presentes nas figuras 35 e 36, respetivamente.



Figura 20- Extrusora utilizada na produção de masterbach



Figura 21- Granulador utilizado na produção de masterbach

As temperaturas de processamento foram acomodadas às características dos retardantes à chama, daí foi escolhida uma temperatura máxima de processamento de 200°, sugerida pelo fornecedor e corroborada pela literatura. Daí obteve-se o seguinte perfil de temperatura, presente na tabela 8, para o ensaio de extrusão de masterbach.

Tabela 7 - Perfil de temperatura usado na realização de masterbach

Perfil de temperatura	C°
Zona 1	180
Zona 2	185
Zona 3	190
Zona 4	195
Zona 5 e 6	200

Os parafusos foram mantidos a 55 rpm, a rotação escolhida surgiu, pois, foi a que revelou melhores resultados perante as restantes, com um granulado mais conciso, resultando assim numa masterbach de maior qualidade. A formulação base foi extrudida como base de comparação para futuros testes

As formulações de masterbach estão presentes na tabela 9

Tabela 8- Composição das composições e masterbach

Versões	Formulação 1	LLDPE	Nano-Argila	ATH	APP	Polifosfato de melamina	Pentaerirol
V14	100%	-	-	-	-	-	-
V15	95%	-	5%	-	-	-	-
V16	90%	-	5%	5%	-	-	-
MB1	-	50%	-	-	30%	10%	10%

4.4.3 Extrusão de composições

A composição ***V17*** é composta por (50:50) de ***MB1 e Formulação 1***.

As restantes composições foram extrudidas na mesma extrusora que as composições iniciais. No entanto, as temperaturas de processamento foram ajustadas para aquelas apresentadas na seguinte tabela 10:

Tabela 9- Perfil de temperatura

Perfil de temperaturas	C°
Zona 1	180
Zona 2	185
Zona 3	190
Zona 4	195
Zona 5 e 6	200

À semelhança do processo de extrusão de masterbach as rotações do parafuso foram mantidas a 55 rpm, as composições 15 e 16 foram extrudidas com sucesso, no entanto, a composição 17 apresentou vários problemas na sua extrusão, como degradação de material, fraturas no fundido. Estes problemas devem-se essencialmente a falta de compatibilidade e a demasiada quantidade de masterbach. A realização de um novo ensaio com uma quantidade reduzida de masterbach mostra-se ineficiente, visto que para obter uma redução considerável da combustibilidade o masterbach teria de ser aplicado a concentrações por volta dos 50%. O filme será submetido aos testes por motivos científicos, apesar das dificuldades de processamento.

4.5 Caracterização

4.5.1 Combustibilidade

Neste projeto a combustibilidade foi avaliada segundo a norma *FMVSS 302*. A norma *FMVSS 302 (Federal Motor Vehicle Safety Standard)* é, atualmente, a que define os requisitos de

combustibilidade para materiais usados no interior automóvel. O seu intuito principal é determinar a propagação de chama do material, a partir, de um ensaio de combustibilidade horizontal.

Os provetes, com dimensões de 100x355mm, são colocados numa camara de combustão, apresentada na figura 20.

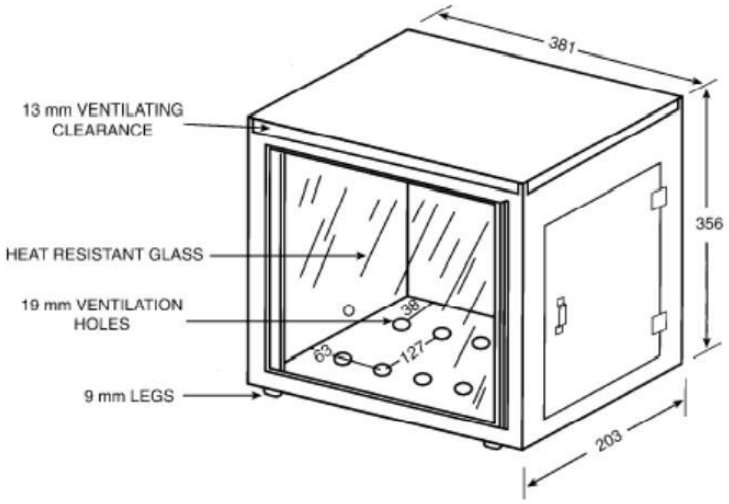


Figura 22- Esquema de uma camara de combustão

Onde são expostos à chama proveniente de um bico de bunsen por 15 segundos. É registado o tempo a que demora a percorrer o provete. De modo a registar precisamente o tempo que a chama demora a propagar o provete é marcado duas vezes de acordo com a figura 23.

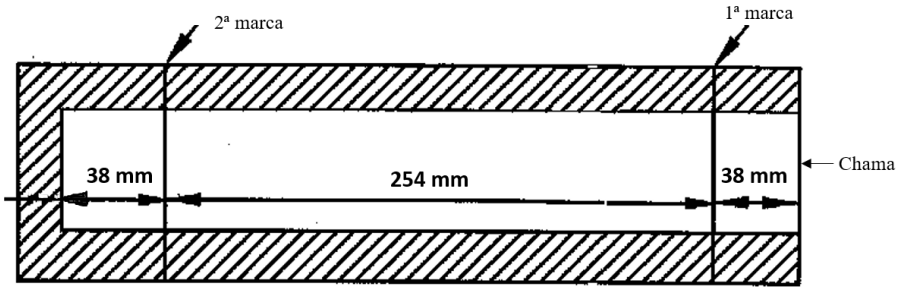


Figura 23- Dimensões e marcações dos provetes a testar

A velocidade de propagação de chama (B) é definida pela seguinte equação em mm/min.

$$B = 60 \times \frac{D}{t}$$

Sendo D o comprimento percorrido pela chama, em milímetros, e T o tempo que demorou, em segundos.

Apesar de ser um ensaio bastante comum na indústria automóvel, apresenta lacunas na medida como avalia a combustibilidade. Não existe nenhuma avaliação do "dripping", ou seja, gotejamento. O "dripping" é importante, pois este fenómeno está diretamente relacionado com a difusão da combustão para outros corpos.

4.5.2 Tração

O ensaio de tração é geralmente usado para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais. Consiste em testar um provete com uma geometria definida com a norma, a norma pode variar de acordo com o material, através da aplicação de esforços de tração a velocidade constante nas suas extremidades, estirando-o até ao momento de rutura.

Dado isto, é possível obter uma cuva tensão-deformação para cada material a avaliar, de forma a entender o comportamento mecânico de cada material quando sujeito a um esforço. A tensão é calculada segundo a seguinte equação. Onde F, é a carga da força submetida, A, a área do provete onde a força é submetida, e σ a tensão:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Os provetes com a forma exposta na figura 24, foram testados nas seguintes condições. A velocidade do ensaio foi de 500mm/min e a distância entre amarras de 80mm, com o extensómetro a 25mm.

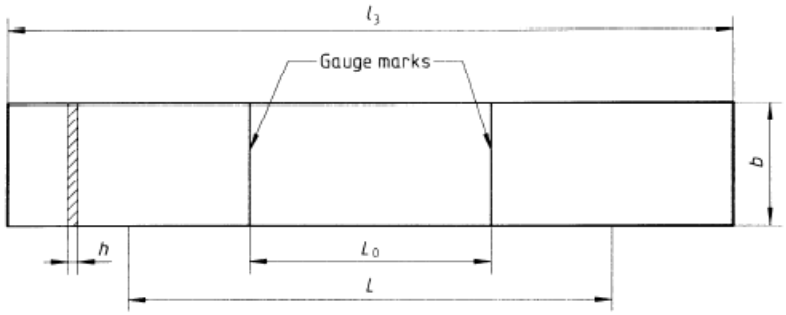


Figura 24- Provete de tração

A partir dos resultados da curva-tensão deformação será possível definir o modulo secante a determinadas deformações (deformações). A tensão máxima, o alongamento máximo, extensibilidade do material e o modulo secante. A tensão de cedência não pode ser identificada nestes materiais pois não existe, devido ao comportamento de borracha apresentado pelos TPE.

.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 Microscopia ótica

O ensaio de microscopia ótica foi levado a cabo nas instalações da Universidade do Minho. A preparação de amostras foi realizada por microtomia com o micrómetro representado na figura 25. As imagens foram gravadas em campo claro com uma objetiva de 20x, o microscópio usado encontra -se na figura 26.



Figura 25- Micrótomo

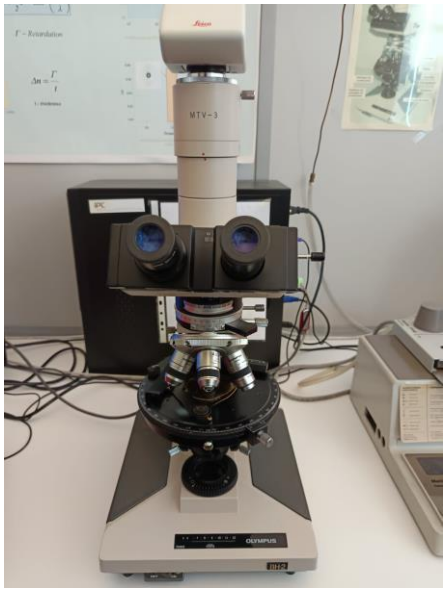


Figura 26- Microscópio

Devido à dificuldade em cortar as amostras houve dificuldade em obter imagens de elevada qualidade, no entanto, é possível tirar conclusões validas das imagens. Nas figuras 27 a 30 estão dispostos os resultados da microscopia ótica.

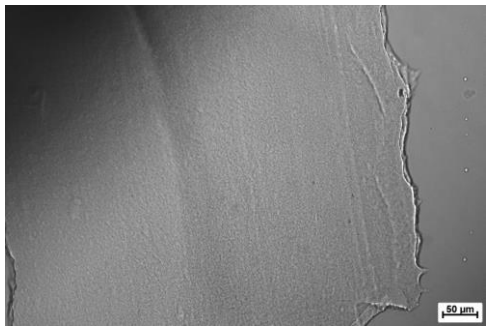


Figura 27- Microscopia Formulação 1

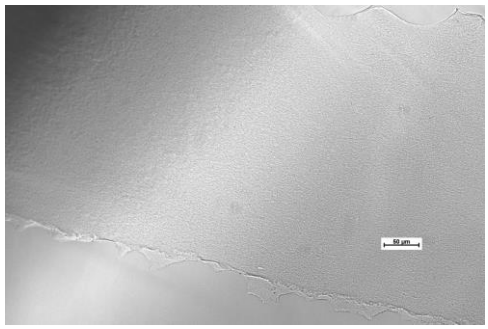


Figura 28- Microscopia Flamstab nor 166

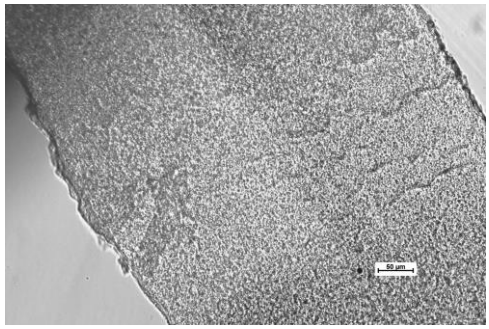


Figura 29- Microscopia ATH

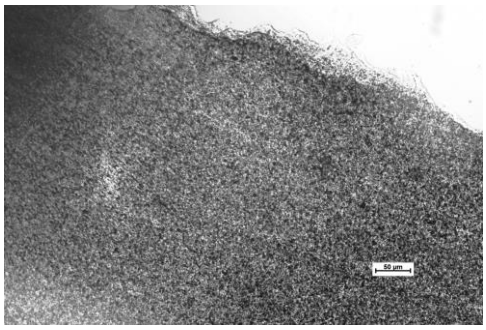


Figura 30- Microscopia Kafir HFFR

As imagens de microscopia ótica, permitem constatar que existe pouca diferença entre as imagens da formulação base e da formulação com Flamstab nor 166, o que significa que existiu uma boa mistura na extrusora. O caso das restantes imagens é possível constatar que existe uma mistura uniforme pela amostra, apesar de existirem aglomerados, estes têm dimensão reduzida.

5.2 Apresentação e discussão de resultados da 1ªfase

5.2.1 Combustibilidade

A figura 31 apresenta os resultados do teste de combustibilidade.

De acordo com a norma FMVSS 302 o valor da velocidade de propagação de chama não pode ser superior a 100mm/min, esse limite está indicado pela linha laranja presente na mesma figura.

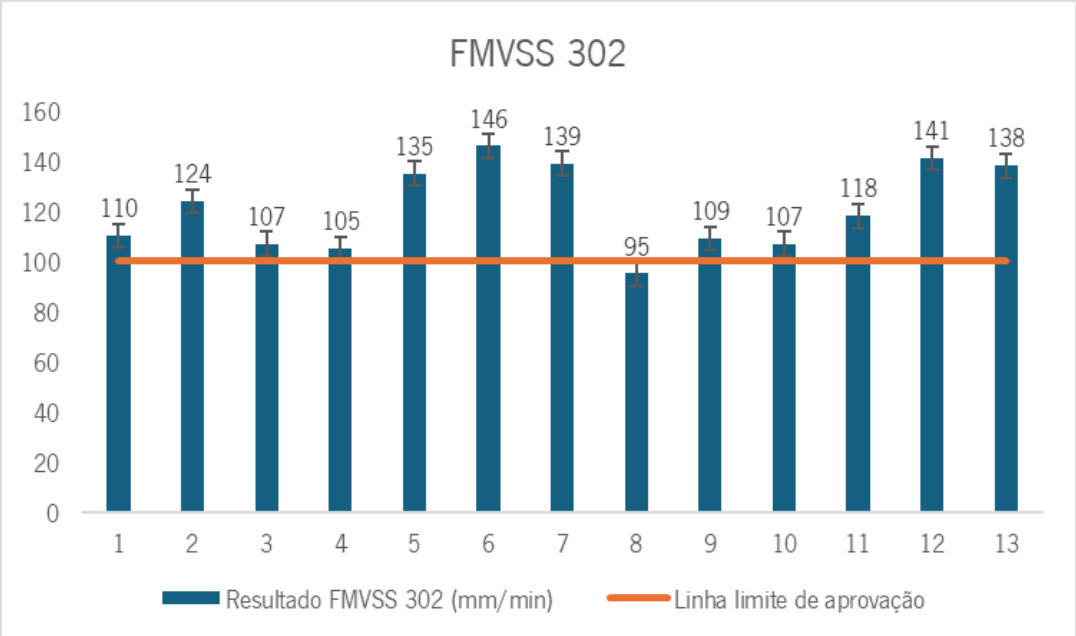


Figura 31- Resultados do teste de combustibilidade

Mediante os resultados apresentados acima, apenas a composição 8 seria aprovada pela norma, pois é a única onde o valor da propagação de chama se encontra abaixo do limite de 100mm/min. No entanto para avaliar o efeito do retardante à chama é necessário relacionar o valor da velocidade pela espessura da camada, pois existem diferenças na espessura dos provetes, o que influencia o resultado do teste. A espessura média dos provetes encontra.se no anexo I. Na figura 32 estão presentes os resultados quando multiplicados pela espessura.

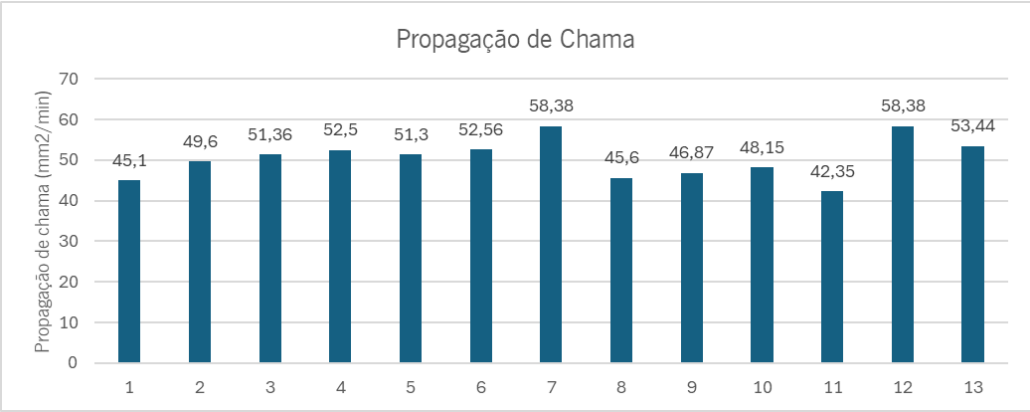


Figura 32- Propagação de chama

O Flamstab nor 166, implementado nas composições, 11, 12 e 13 comportou-se de acordo com a literatura, apresentando um comportamento favorável a baixas concentrações mas um efeito antagónico quando implementado em maior quantidade, pois em V11 (5% de retardante) ocorreu uma redução da propagação de chama, com 42,5 mm^2/min quando comparados com V1, que não tem retardante, em V12 e V13 foi constatado um aumento da propagação de chama para 52,38mm^2/min e 53,44 mm^2/min, respetivamente, é desconhecida a razão em particular para o aumento da combustibilidade em si mas estima-se que seja devido a falta de compatibilidade com a matriz polimérica.

As composições 8, 9 e 10, onde foi implementado um masterbach de trióxido de antimónio, não mostraram grande efeito retardante, o principal motivo para ocorrer este comportamento é a composição do masterbach, o masterbach, apesar de ser classificado como retardante à chama, pode ter outros componentes que atenuam o seu efeito, como plastificantes, estabilizadores, etc.

As composições 2, 3 e 4, onde foi incorporado masterbach com trihidrato de alumina apresentaram um comportamento negativo, pois foi verificado um aumento da propagação de chama, com o resultado de 49,6mm^2/min, 51,36mm^2/min e 52,2mm^2/min, respetivamente. Estes resultados evidenciam a baixa temperatura do trihidrato de alumina, que é abaixo da gama de temperaturas de processamento usadas no ensaio de extrusão. A degradação térmica do material faz com que ele apresente um comportamento antagónico, aumentado assim a propagação de chama.

Os resultados das composições 5, 6 e 7, onde Kafit HFFR foi incorporado, mostram a falta de eficácia do masterbach na redução da combustibilidade dos estratificados. As composições apresentaram resultados indesejados, aumentando a propagação de chama nos estratificados, este

aumento pode ser causado por degradação de substâncias durante o processamento e falta de compatibilidade com a matriz polimérica.

5.2.2 Tração

Apesar de, quando comparado com a espessura, a composição 8 não apresentar uma diminuição considerável de combustibilidade, é a única aprovada pela norma *FMVSS 302*. Visto que, a espessura do filme se encontra dentro dos valores desejados, esta foi submetida ao teste de tração. Embora a composição 11 tenha apresentado uma redução da propagação de chama, quando relacionada com a espessura, não foi submetida ao ensaio, devido a indisponibilidade de equipamento. V1, como composição base, foi submetida ao ensaio por motivos de comparação.

Nas figuras 33 e 34 encontram-se os gráficos tensão/deformação para a direção longitudinal e direção transversal, respetivamente. Os gráficos representam a curva média dos ensaios realizados.

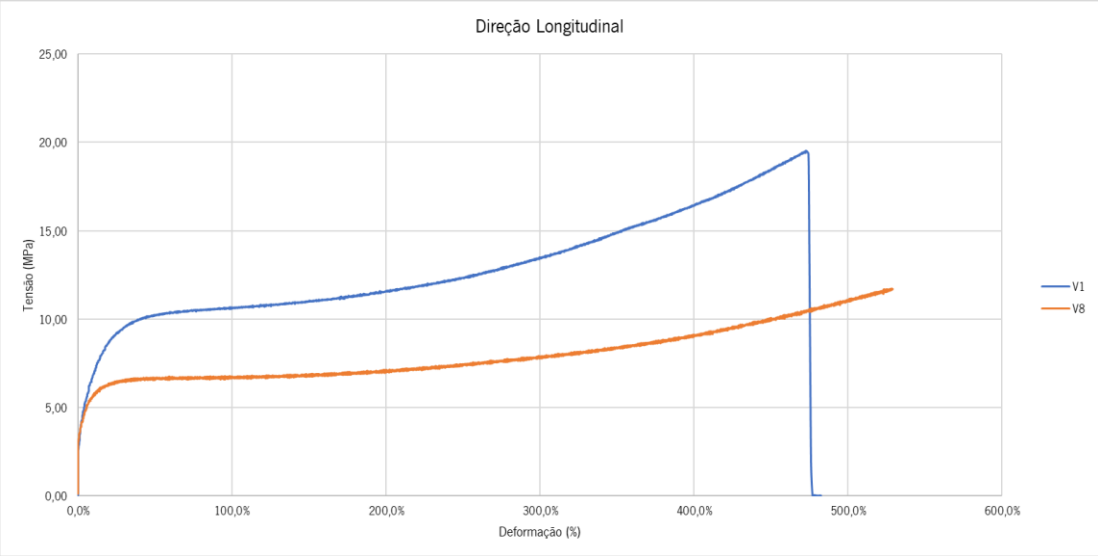


Figura 33- Gráficos Tensão/Deformação no sentido longitudinal

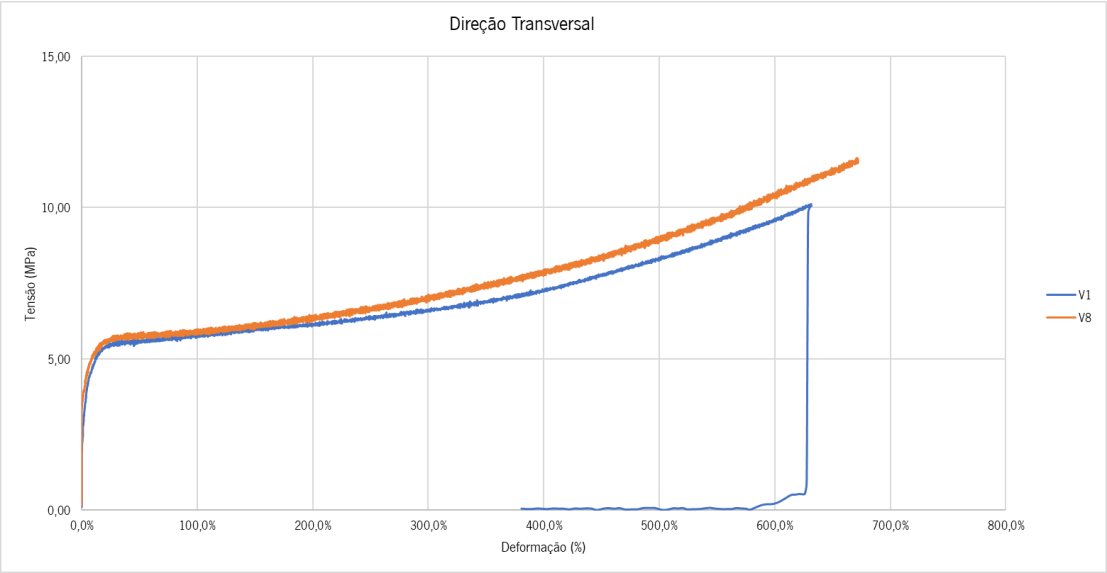


Figura 34- Gráficos Tensão/Deformação no sentido transversal

Na tabela 7 está presente a Tensão máxima, a Deformação máxima e o Modulo secante a 100% (de deformação)

Tabela 10- Resultados Tração (1°a fase)

Versão	Direção Longitudinal		Direção Transversal	
	V1	V8	V1	V8
Tensão Máxima (MPa)	19,30 ± 2,84	12,85 ± 2,50	10,07 ± 0,63	11,10 ± 0,74
Deformação Máxima (%)	407 ± 0,15	599 ± 1,54	646 ± 0,20	660 ± 0,09
Modulo Secante (a 100%) (MPa)	11,87 ± 1,20	7,00 ± 0,33	5,57 ± 0,21	5,61 ± 0,30

A partir da análise dos gráficos e dos valores obtidos a partir da sua análise pode-se verificar que, de forma geral, a incorporação de retardante à chama aumentou a flexibilidade do material, no sentido longitudinal. Na tensão máxima é registada uma diminuição, onde o valor passou de 19,30 MPa para 12,85 MPa. A deformação máxima da composição com retardante é superior, a incorporação de retardante fez aumentar a deformação máxima de 407% para 599%. Na direção transversal, não se registaram grandes mudanças nas propriedades do filme.

Estes resultados mostram que o masterbach usado tem um efeito de plasticizante, aumentando a mobilidade entre as cadeias poliméricas. Este efeito, embora útil, não era o pretendido. Uma das ilações a tirar destes resultados é que o masterbach aplicado tem um maior efeito plastificante do que

de retardante à chama. O efeito de retardante à chama pode, por vezes, ser atenuado pelo efeito plastificante, pois, o aumento da mobilidade entre as cadeias poliméricas resulta num aumento da difusão de calor. Dito isto, no âmbito deste projeto, ele não será aplicado em mais formulações.

5.3 Apresentação e discussão de resultados 2ª fase

Inicialmente o objetivo era testar os provetes em todos os ensaios, no entanto devido a indisponibilidade de aparelho de ensaio e à duração limitada do estágio os provetes foram apenas submetidos ao ensaio de tração.

Nas figuras 37 e 38 encontram-se os gráficos tensão/deformação, nos sentidos longitudinal e transversal, respetivamente, associados às composições 14, 15 e 16. Os resultados da V17 provam se inconclusivos. À semelhança do primeiro ensaio de tração foi escolhida a curva media do ensaio.

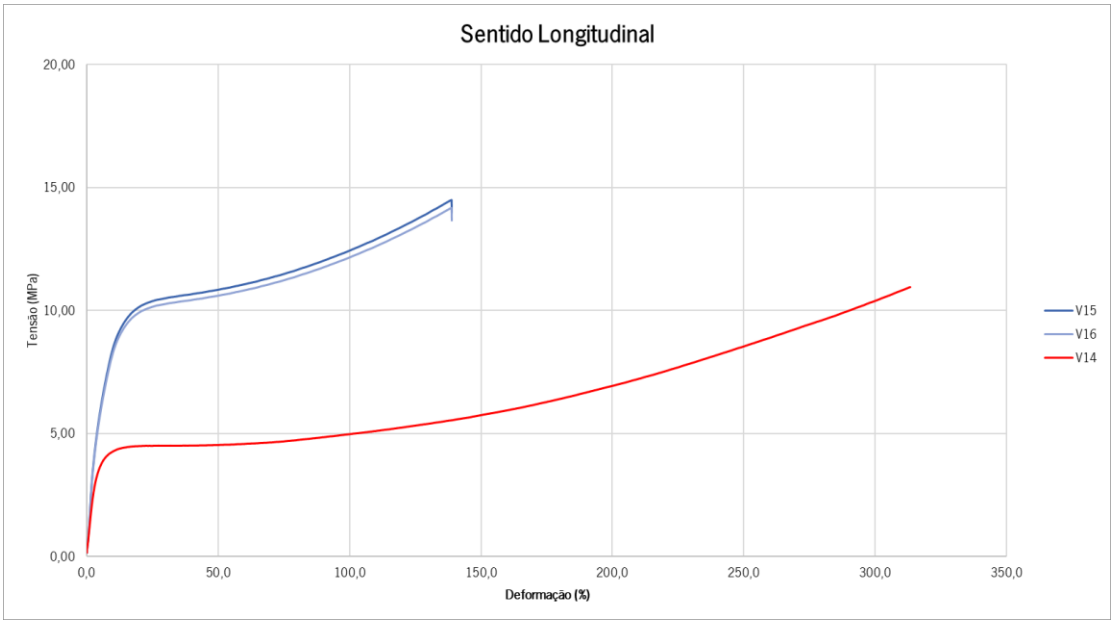


Figura 35- Gráfico Tensão/Deformação sentido Longitudinal

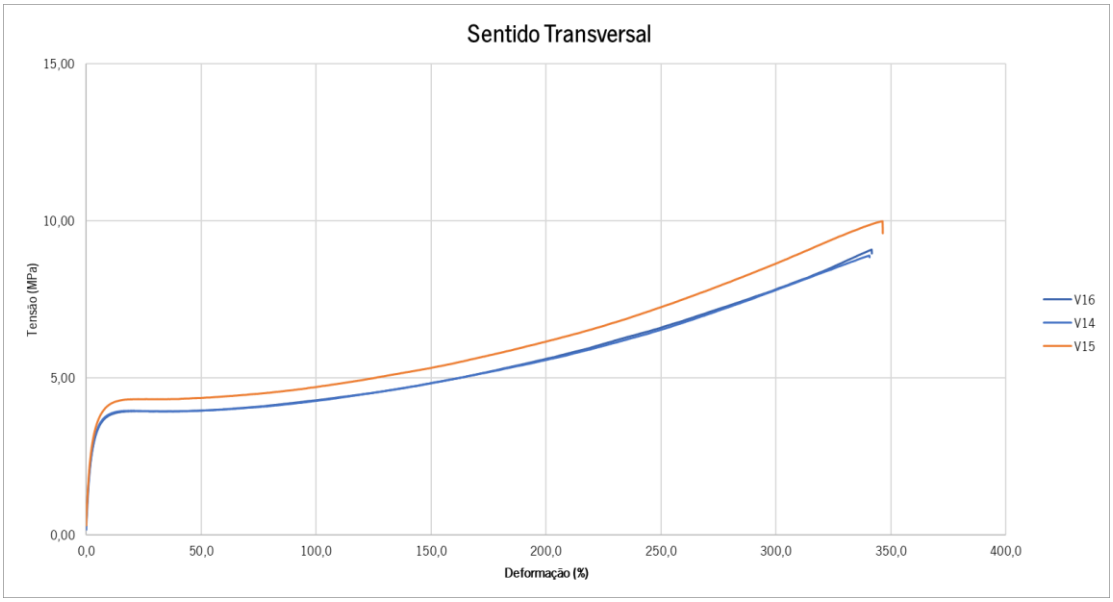


Figura 36- Gráfico Tensão/Deformação sentido Transversal

Na tabela 11 encontram-se os resultados da Tensão Máxima, Deformação e Modulo secante, a 100% de deformação.

Tabela 11- Resultados de Tração (2ªfase)

Direção Longitudinal			
Versão	V14	V15	V16
Tensão Máxima (MPa)	10,95 ± 2,48	14,7 ± 1,22	14,49 ± 0,60
Deformação Máxima (%)	313,40 ± 50,43	138,90 ± 48,14	138,9 ± 37.62
Modulo Secante (a 100%) (MPa)	4,97 ± 5,37	12,15 ± 3,06	12,43 ± 2,10
Direção Transversal			
Versão	V14	V15	V16
Tensão Máxima (MPa)	9,99 ± 1,22	8,90 ± 0,53	9,09 ± 0,17
Deformação Máxima (%)	346,48 ± 32,45	340,73 ± 13,66	341,73 ± 4,25
Modulo Secante (a 100%) (MPa)	4,71 ± 0,27	4,27 ± 2,00	4,28 ± 0,79

Na direção longitudinal, a incorporação de nanoargila (V15) teve um efeito de acordo com a literatura, aumentou a Tensão Máxima de 10,95MPa para 14,70MPa e diminuindo a Deformação Máxima de 313,40. Isto significa que o material se tornou menos dúctil e flexível, o que indica que a

nanoargila está bem impregnada na matriz polimérica. O resultado positivo na tração indica que o resultado da combustibilidade seguirá o mesmo princípio.

A composição 16, onde foi implementada a nanoargila com o ATH não registou grande diferença para a composição 15, isto pode indicar vários problemas. Entre estes problemas está a degradação de material, e a baixa concentração usada, atenuando as suas propriedades.

Na direção transversal não existiram grandes mudanças nas propriedades das composições, isto mostra, ainda mais, a ineficácia na impregnação do ATH na matriz polimérica, onde as propriedades são praticamente as mesmas que com a nanoargila.

6. Conclusão e proposta para trabalhos futuros.

6.1 Conclusão

As diversas etapas do projeto permitiram a obtenção de varias informações sobre a retardança à chama em filmes TPE, nomeadamente, quais são as principais causas da sua ineficiência, que cuidados são necessários a ter para extrudir um filme TPE com as propriedades desejadas.

Nos seguintes parágrafos irão ser discutidas as conclusões obtidas com cada retardante testado, tenha sido ele testado na primeira ou segunda fase.

ATH

O trihidrato de alumina é vulgarmente usado em aplicações de TPE, nomeadamente em cabos elétricos. Assim surge a tentativa da sua aplicação ao interior automóvel. O ATH foi aplicado, em forma de masterbach, às composições 2, 3 e 4. O resultado do teste de combustibilidade foi indesejado, tendo todas as composições ultrapassado o limite de aprovação tendo a V2 obtido 124mm/min, V3 107 e V4 105mm/min. Quando Comparado com a espessura os resultados mostraram-se novamente negativos, estima-se que a razão para este resultado seja a temperatura de degradação baixa do ATH, o que acontece frequentemente com este material. Na segunda fase de extrusões foi testada a sua aplicabilidade em conjunto com nanoargila, no entanto, os resultados do teste de tração revelam pouca influencia do material nas propriedades. Estima-se assim que o material apresente problemas de degradação novamente, e, assim, a sua aplicabilidade é questionável.

Kafit HFFR 00228 PP

Este masterbach de retardante à chama é usado vulgarmente em tubagens onde baixa concentração de halogenados é desejada, no entanto, é seguro afirmar que a sua adaptação para filmes

de base TPE ficou aquém das espectativas. O masterbach foi adicionado nas composições 5, 6 e 7. Estas composições apresentaram um comportamento indesejado no teste de combustibilidade, obtendo valores muito a cima do limite de aprovação pela norma, 135mm/min 146mm/min 139mm/min, respetivamente. E quando comparados com a espessura a propagação de chama aumentou para valores a cima de V1. O aumento da combustibilidade está, essencialmente, associado a falta de compatibilidade e degradação de materia-prima durante o processo. A mudança brusca de condições de processamento é inviável pois compromete as restantes características do filme.

Trióxido de antimónio

Este masterbach composto com trióxido de antimónio, já haveria sido usado internamente para testes na TMG, daí ser reaproveitado para uso experimentar para este projeto. Ele foi aplicado nas composições 8, 9 e 10. O retardante à chama apresentou resultados intrigantes no teste de combustibilidade, apenas tendo a composição 8 aprovada pela norma, com o valor de 95mm/min. No entanto quando comparado com a espessura este obteve uma propagação de chama superior aquele sem retardante, o que mostra que só passou no teste devido à sua espessura superior. Após a analise do teste de tração concluiu-se que a existência de plastificantes no masterbach tem um efeito antagónico ao retardante à chama. Esse efeito explica também o aumento da combustibilidade nas composições 9 e 10 para 109mm/min e 107mm/min, respetivamente. Quando comparado com a espessura é verificado o mesmo padrão, um ligeiro aumento da propagação de chama. Dado isto, o masterbach mostra se inviável como retardante à chama para esta aplicação.

Flamstab nor 116

O Flamstab nor 116 é uma substância composta por uma amina impedida. Existem registos da sua aplicação em poliolefinas e TPE, em diversas aplicações. O retardante foi aplicado nas composições 11, 12 e 13. No que toca à combustibilidade nenhuma das composições teria sido aprovada pela norma, no entanto isto deve se a espessuras reduzidas. Pois, quando comparado com a espessura, o retardante mostrou-se de acordo com a literatura, reduzindo a propagação de chama a baixas concentrações e aumentando a altas concentrações. Assim, o material mostra-se promissor para uso em formulações, como retardante à chama ou agente sinergista, num sistema halogenado, por exemplo.

Nanoargila CLOSITE-20

A escolha desta nanoargila derivou de experiências com sucesso no mesmo material que serve de base para a formulação 1, o TPO, no caso, onde mostrou bastante eficiência em cabos elétricos. O retardante foi aplicado nas composições 15 e 16. Apesar de não ter sido testada combustibilidade nestas

composições, os resultados da tração comportam-se da mesma forma que a literatura. O que é um bom indício para prever um resultado bom na combustibilidade neste material.

MB1 *(sistema intumescente)*

A escolha deste masterbach reside na sua ampla lista de aplicações bem-sucedidas, em diversos materiais e diversos ramos. A elevada concentração necessária para obter uma eficiência razoável deste sistema, juntamente com as limitações da mini-extrusora no controlo de espessuras. Fez com que a composição 17 apresenta-se bastantes defeitos e zonas de espessura muito reduzida. Daí a sua implementação neste projeto não ter sido bem-sucedida.

6.2 Proposta de trabalhos futuros

Após a conclusão da dissertação , torna-se evidente a necessidade de continuar o estudo de modo a compreender as principais razões para a ineficiência dos retardantes à chama, e principalmente, formas de combater essa ineficiência.

Uma das causas para muitas das ineficiências na implementação de retardantes à chama foram as limitações da mini-extrusora relativamente à mistura, e ao controlo de espessuras dos filmes. A espessura é uma das características mais importantes no comportamento dos filmes no ramo da combustibilidade. Os filmes extrudidos na mini-extrusora apresentavam gradientes nas suas espessuras, desequilíbrios e diferenças significativas entre si. A **principal solução seria a extrusão de amostras numa extrusora mais capacitada**, por exemplo, duplo-fuso co rotativa, podendo assim obter melhores propriedades na mistura e um maior controlo na espessura do material.

Outra das razões para a ineficiência dos retardantes foi o uso de substâncias em forma de masterbach. O uso de diversas substancias em forma de masterbach provou-se inviável, pois, por muitas vezes, o masterbach pode conter substancias com o efeito antagonista**. A principal solução para este problema seria, somente, a criação do próprio masterbach**. Podendo assim, controlar as concentrações de retardante à chama a usar, como também as concentrações de outros retardantes, sejam eles, sinergistas, plastificantes, cargas, etc.

Seria importante também realizar um estudo onde o mesmo material seria extrudido com diversas espessuras. Daí, seria possível avaliar de uma forma sistemática a influencia da espessura no comportamento à chama. Este estudo serviria como base para definir um objetivo claro de espessura para a camada compacta presente no estratificado.

É importante perceber a influência das condições de processamento na eficiência do retardante à chama, daí seria proposto realizar um DOE contendo diversas condições de processamento e submeter os filmes a um processo de caracterização, de modo a determinar a influencia nas propriedades.

Por ultimo, o principal trabalho a elaborar seria a construção de um protótipo, qual teria de obedecer às normas de uma OEM, para isto este seria construído a partir de uma composição com um comportamento na combustibilidade, tração e envelhecimento a quente satisfatório. A caracterização do protótipo seria de extrema importância, de modo a determinar a sua possibilidade de uso em cenário real, visto que, como mencionado anteriormente, a aplicação de lacas e de substratos têxteis, que, juntos constituem o estratificado, provocam um aumento significativo na difusão de calor, e, consequentemente, de chama.

REFERÊNCIAS

Abedsoltan, H. (2024b). Applications of plastics in the automotive industry: Current trends and future perspectives. In *Polymer Engineering and Science* (Vol. 64, Issue 3, pp. 929–950). John Wiley and Sons Inc. https://doi.org/10.1002/pen.26604

Al-Ali, M., Adeed, A. ', & Krupa, I. (2016.-a). *Springer Series on Polymer and Composite Materials Polyolefin Compounds and Materials Fundamentals and Industrial Applications*. http://www.springer.com/series/13173

Anand, Subhash., & Horrocks, A. Richard. (2016). *Handbook of technical textiles*. CRC Press ; Woodhead Pub.

Babu, R. R., & Naskar, K. (2010). *Recent Developments on Thermoplastic Elastomers by Dynamic Vulcanization* (pp. 219–247). https://doi.org/10.1007/12_2010_97

Bhattacharya, A. B., Chatterjee, T., & Naskar, K. (2020). Automotive applications of thermoplastic vulcanizates. In *Journal of Applied Polymer Science* (Vol. 137, Issue 27). John Wiley and Sons Inc. https://doi.org/10.1002/app.49181

Biron, Michel. (2013a). *Thermoplastics and thermoplastic composites*. William Andrew.

Bouzouita, A. (2016). *Elaboration of polylactide-based materials for automotive application : study of structure-process-properties interactions*. https://theses.hal.science/tel-01417533

Bühler-Vidal, J. O. (2018a). *The Business of Polyethylene*.

Delichatsios, M. (2020a). Effects of material thickness on ignition times and creeping flame spread in the thermal regime: Theory, analytical solution and experimental justification. *Fire Safety Journal*, *116*. https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2020.103204

Delichatsios, M. (2020b). Effects of material thickness on ignition times and creeping flame spread in the thermal regime: Theory, analytical solution and experimental justification. *Fire Safety Journal*, *116*. https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2020.103204

Elbasuney, S. (2017). Novel multi-component flame retardant system based on nanoscopic aluminium-trihydroxide (ATH). *Powder Technology*, *305*, 538–545. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.038

Elomaa, M., Sarvaranta, L., Mikkola, E., Kallonen, R., Zitting, A., Zevenhoven, C. A. P., & Hupa, M. (1997). Combustion of polymeric materials. In *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (Vol. 27, Issue 3, pp. 137–197). CRC Press LLC. https://doi.org/10.1080/10408349708052200

Fateh, T., Kahanji, C., Joseph, P., & Rogaume, T. (2017). A study of the effect of thickness on the thermal degradation and flammability characteristics of some composite materials using a cone calorimeter. *Journal of Fire Sciences*, *35*(6), 547–564. https://doi.org/10.1177/0734904117713690

Gaan, S., Sun, G., Hutches, K., & Engelhard, M. H. (2008). Effect of nitrogen additives on flame retardant action of tributyl phosphate: Phosphorus-nitrogen synergism. *Polymer Degradation and Stability*, *93*(1), 99–108. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.013

Holden, G. (2011). Thermoplastic Elastomers. In *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials* (pp. 77–91). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10006-6

Hossain, M. T., Shahid, M. A., Mahmud, N., Habib, A., Rana, M. M., Khan, S. A., & Hossain, M. D. (2024). Research and application of polypropylene: a review. In *Discover Nano* (Vol. 19, Issue 1). Springer. https://doi.org/10.1186/s11671-023-03952-z

Hu, Y., & Wang, X. (2020). *Flame Retardant Polymeric Materials: A Handbook.*

Innes, A., & Innes, J. (2011). Flame Retardants. In *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials* (pp. 469–485). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10027-3

Joshi, A. D. (1993). *TPO vs. PVC for Automotive Interior*.

Karger-Kocsis, J. . (1999). *Polypropylene : an A-Z reference*. Kluwer.

Kato, K. (2007). *Recent advances in thermoplastic elastomers in Japan-Application, market and materials Translation submitted by K. Halpin* (Vol. 80, Issue 6).

Kausar, A. (2020). Flame retardant potential of clay nanoparticles. In *Clay Nanoparticles: Properties and Applications* (pp. 169–184). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816783-0.00007-4

Kaynak, C., Gunduz, H. O., & Isitman, N. A. (2010). Use of nanoclay as an environmentally friendly flame retardant synergist in polyamide-6. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *10*(11), 7374–7377. https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2768

Kear, K. E. (2003). *Expert overviews covering the science and technology of rubber and plastics Developments in Thermoplastic Elastomers Rapra Review Reports Rapra Review Reports*. *14*(10).

Kim, H. H., Sim, M. J., Lee, J. C., & Cha, S. H. (2023). The effects of chemical structure for phosphorus-nitrogen flame retardants on flame retardant mechanisms. *Journal of Materials Science*, *58*(15), 6850–6864. https://doi.org/10.1007/s10853-023-08414-6

Kim, Y., Lee, S., & Yoon, H. (2021). Fire-Safe polymer composites: Flame-retardant effect of nanofillers. *Polymers*, *13*(4), 1–49. https://doi.org/10.3390/polym13040540

Levchik, S. V. (2006). Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability. In *Flame Retardant Polymer Nanocomposites* (pp. 1–29). John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/9780470109038.ch1

Lewin, M., & Weil, E. D. (2001). Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers. In *Fire Retardant Materials* (pp. 31–68). Elsevier. https://doi.org/10.1533/9781855737464.31

Li, Q., Jiang, P., Su, Z., Wei, P., Wang, G., & Tang, X. (2005). Synergistic effect of phosphorus, nitrogen, and silicon on flame-retardant properties and char yield in polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, *96*(3), 854–860. https://doi.org/10.1002/app.21522

Marney, D. C. O., Russell, L. J., & Stark, T. M. (2008). The influence of an N-alkoxy HALS on the decomposition of a brominated fire retardant in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, *93*(3), 714–722. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.008

Meyer, T., & Keurentjes, J. (2005). *Supercritical Carbon Dioxide in Polymer Reaction Engineering*. http://dnb.ddb.de

Mishra, K., & Vaidyanathan, R. (2019). The influence of nanoclay on the flame retardancy and mechanical performance of recycled carpet composites. *Recycling*, *4*(2). https://doi.org/10.3390/recycling4020022

Mohite, A. S., Rajpurkar, Y. D., & More, A. P. (2022). Bridging the gap between rubbers and plastics: a review on thermoplastic polyolefin elastomers. In *Polymer Bulletin* (Vol. 79, Issue 2, pp. 1309–1343). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. https://doi.org/10.1007/s00289-020-03522-8

Morgan, A. B. ., & Wilkie, C. A. . (2007). *Flame retardant polymer nanocomposites*. Wiley-Interscience.

Morgan, A. B., & Gilman, J. W. (2013). An overview of flame retardancy of polymeric materials: Application, technology, and future directions. In *Fire and Materials* (Vol. 37, Issue 4, pp. 259–279). https://doi.org/10.1002/fam.2128

Niaounakis, Michael. (2015). *Biopolymers : products, processing, and applications*. William Andrew, imprint of Elsevier.

Non-Halogenated Flame Retardant Handbook (2014).

Ortego, A., Russo, S., Iglesias-Embil, M., Valero, A., & Magdalena, R. (2023). Exergy Assessment of Plastic Car Parts. *Vehicles*, *5*(3), 1211–1226. https://doi.org/10.3390/vehicles5030067

Ozkaraca, A. C., & Kaynak, C. (2012). Contribution of nanoclays to the performance of traditional flame retardants in ABS. *Polymer Composites*, *33*(3), 420–429. https://doi.org/10.1002/pc.22165

Patel, R. M. (2018). *4 Types and Basics of Polyethylene*.

Patil, A., Patel, A., & Purohit, R. (2017). An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications. *Materials Today: Proceedings*, *4*(2), 3807–3815. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.278

Pawelec, Weronika. (2014). *New families of highly efficient, halogen-free flame retardants for polypropylene (PP)*. Laboratory of Polymer Technology, Center of Excellence for Functional Materials, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi University.

Posch, W. (2011). Polyolefins. In *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials* (pp. 23–48). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10003-0

Pradeep, S. A., Iyer, R. K., Kazan, H., & Pilla, S. (2017b). Automotive Applications of Plastics: Past, Present, and Future. In *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications: Second Edition* (pp. 651–673). Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39040-8.00031-6

J.Makarian (2004), *Processing and recycling advantages drive growth in thermoplastic elastomers*.

Quintiere, J. G. (2006a). A theoretical basis for flammability properties. *Fire and Materials*, *30*(3), 175–214. https://doi.org/10.1002/fam.905

Rajendran, S., Hodzic, A., Soutis, C., & Al-Maadeed, M. A. (2012). Review of life cycle assessment on polyolefins and related materials. *Plastics, Rubber and Composites*, *41*(4–5), 159–168. https://doi.org/10.1179/1743289811Y.0000000051

Ryntz, R. A. (2006). Bring Back the Steel? The Growth of Plastics In Automotive Applications. In *JCT Research* (Vol. 3, Issue 1). www.coatingstech.org

Sehanobish, K. (2018a). *45 Automotive Applications for Polyethylene*.

Spontak, R. J., & Pate1, N. P. (2000). *ELSEVI E R Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications*. www.elsevier.nl/locate/cocis

Xie, H., Lai, X., Zhou, R., Li, H., Zhang, Y., Zeng, X., & Guo, J. (2015). Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescent flame-retardant polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, *118*, 167–177. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.022

Zhang, W., & Xu, J. (2022a). Advanced lightweight materials for Automobiles: A review. In *Materials and Design* (Vol. 221). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110994

ANEXO I - ESPESSURAS DOS PROVETES DE COMBUSTIBILIDADE

Tabela 12- Espessuras dos provetes de combustibilidade

Espessura (mm)	A1	A2	A3	Média
V1	0,41	0,41	0,42	0,41
V2	0,41	0,42	0,4	0,41
V3	0,49	0,48	0,49	0,49
V4	0,49	0,5	0,49	0,49
V5	0,4	0,38	0,41	0,4
V6	0,37	0,38	0,36	0,37
V7	0,43	0,42	0,45	0,43
V8	0,48	0,47	0,48	0,48
V9	0,43	0,43	0,45	0,43
V10	0,45	0,45	0,45	0,45
V11	0,36	0,35	0,36	0,36
V12	0,36	0,41	0,42	0,41
V13	0,33	0,32	0,41	0,33