



M 2020

DESENVOLVIMENTO DE UM ARTIGO EM COURO ARTIFICIAL DE PVC PARA ESTOFOS DE COMBOIOS

RAFAELA MORRIS PINTO PEREIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química



DESENVOLVIMENTO DE UM ARTIGO EM COURO ARTIFICIAL DE PVC PARA ESTOFOS DE COMBOIOS

Dissertação de Mestrado

de

Rafaela Morris Pinto Pereira

desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada em

Monteiro, Ribas - Revestimentos S.A



Orientador na FEUP

Professor Dr. Fernão Magalhães

Orientadora na Monteiro, Ribas - Revestimentos S.A

Engenheira Gisela Ferreira

Documento confidencial. Utilizar apenas com o propósito de avaliação.

Universidade do Porto, Fevereiro 2020

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP)

Departamento de Engenharia Química

“Se puderes olhar, vê. Se puderes ver, repara.”

– José Saramago, *Ensaio sobre a cegueira*

Resumo

O PVC é um dos termoplásticos mais utilizados a nível global. Na indústria dos revestimentos, em particular, o PVC é muito utilizado como alternativa ao uso de couro natural, apresentando-se como uma opção mais barata e não relacionada com a indústria animal. A empresa Monteiro, Ribas - Revestimentos S.A, na qual foi desenvolvido o seguinte projeto, encontra-se presente em vários mercados, de entre os quais a indústria náutica e automóvel. Com o objetivo de se inserir, também, no mercado dos veículos ferroviários, surge a necessidade de desenvolver um artigo de couro artificial em PVC que cumpra com a legislação aplicável a este mercado, a norma EN 45545, e que cumpra também com os requisitos necessários para utilização como estofos de veículos ferroviários.

Uma vez que os limites impostos pela norma EN 45545 estão relacionados com a resistência e reação do artigo ao fogo, foi feita uma pesquisa de compostos retardantes de chama e supressores de fumo existentes no mercado. Foram desenvolvidos cinco diferentes protótipos em PVC, utilizando diferentes combinações dos compostos anteriormente referidos, e um suporte têxtil em algodão. Foi testada a resistência mecânica e ao acabamento (cor e gravado) dos diferentes protótipos, tendo-se concluído que nenhum dos valores obtidos é limitante para a utilização dos protótipos desenvolvidos como estofos.

De seguida, foram feitos ensaios de combustibilidade preliminares a todos os protótipos, de forma a selecionar aquele que apresentasse melhor desempenho e, após a sua otimização, enviá-lo para análise em laboratório e verificar se o artigo é capaz de cumprir com os requisitos legais. Foi selecionado o protótipo 3, sendo este o único protótipo isento de ATO na sua constituição. Assim, e no sentido de desenvolver um produto inovador e de uso mais seguro, procedeu-se no sentido de substituir também o uso de ADCA no artigo, composto classificado como Substância de Elevada Preocupação (SVCH) pelo REACH. O novo agente expensor testado permitiu obter a expansão desejada do artigo causando, no entanto, o aparecimento de microporosidades na superfície do artigo. Foi também testado um novo suporte têxtil em poliéster. Assim, foram enviadas amostras do protótipo 3 contendo os dois tipos de suporte têxtil testados, para análise segundo a norma ISO 5660-1, que mede a libertação total de calor. O protótipo que obteve melhores resultados foi aquele que utilizava um suporte têxtil em algodão, tendo obtido um valor de $56,5 \text{ kW/m}^2$ neste ensaio, resultado melhor quando comparado com o artigo anteriormente desenvolvido pela MRR, o qual obteve um valor de $60,5 \text{ kW/m}^2$. Ainda assim, este valor não foi suficiente para cumprir com a norma EN 45545, a qual estabelece um limite de 50 kW/m^2 neste ensaio.

Palavras-chave (Tema): policloreto de vinilo (PVC), EN 45545, desenvolvimento de produto, retardantes de chama, supressores de fumo

Abstract

PVC is one of the most widely used thermoplastics at a global level. Within the fabrics industry, in particular, PVC is commonly used as an alternative to the use of natural leather, presenting itself as a cheaper option, and animal-friendly. The company Monteiro, Ribas - Revestimentos S.A, within which the present project was developed, is present within various markets, among which lie the boating and automotive industry. With the purpose of integrating, too, the railway industry market, arises the necessity of developing a PVC-based artificial leather article that complies with the legislation applicable to this market, the EN 45545 norm, and also possess the necessary requirements for use as railway vehicles upholstery.

Considering that the limits imposed by the EN 45545 norm are related to the article's resistance and reaction to fire, a market search for smoke suppressant and flame retardant available compounds was made. Five PVC prototypes were developed, using different combinations of such referred compounds, and a cotton textile backing. It's mechanical and finishing (colour and printing) resistance was tested, and it was concluded that none of the obtained values would limit the use of such prototypes for upholstery.

After that, preliminar combustibility tests were made to all prototypes, to select the one which presented better performance, to proceed to optimization and verification of compliance with the legal requirements. This latter was done by an external laboratory. Prototype number 3 was selected, being the only prototype free of antimony trioxide use. Thus, and with the intent of developing an innovative article, and of safer use, the project continued in an effort to substitute the use of azodicarbonamide in the article, compound classified as Substance of Very High Concern (SVHC) by REACH. The new foaming agent that was tested allowed to obtain the desired article thickness causing, however, the appearance of microporosities on the surface of the article. A new textile backing in polyester was also tested. Therefore, samples of prototype 3 containing both types of textile backing were sent to be analysed according to ISO 5660-1, which measures the total heat release. The sample which obtained the best results was the one using a cotton textile backing, with a value of $56,5 \text{ kW/m}^2$ on this test, which turned out to be a better result than the one obtained by an article previously made by the company, which had obtained a value of $60,5 \text{ kW/m}^2$. Still, the obtained value was not enough to comply with the EN 45545 norm, which establishes a limit of 50 kW/m^2 on the ISO 5660-1 test.

Key-words: polyvinyl chloride (PVC), EN 45545, product development, flame retardants, smoke suppressants

Agradecimentos

Aproximando-se a reta final, que simboliza também o final de todo um percurso acadêmico, resta-me apenas agradecer àqueles que dele fizeram parte:

Ao meu orientador acadêmico, Prof. Dr. Fernão Magalhães, por toda a disponibilidade, apoio e paciência demonstrados.

À minha orientadora na Monteiro, Ribas - Revestimentos, Eng^a Gisela Ferreira, pela oportunidade, pela confiança e conhecimento transmitidos e por, mesmo no meio de uma agenda visivelmente atarefada, aceder sempre aos meus pedidos de reunião ou dúvidas de "só cinco minutinhos" e fazer questão de me fazer sentir sempre bem-vinda.

Agradeço também a todos os colaboradores da Monteiro, Ribas - Revestimentos que, por este curto período de tempo, me fizeram sentir em casa. Em especial, à Patrícia, que esteve sempre disposta a ajudar; à Paula e ao Diogo, pela ajuda, preocupação e sentido de camaradagem; ao Sr. Paulo e ao Sr. Silva, pelas conversas, picardias e "meios-cafés"; ao Sr. Carlos Machado e ao Zé, por não revirarem os olhos de cada vez que me viam aparecer na piloto com mais um pedido, e contagiarem-me sempre com a sua boa disposição; ao Sr. Coelho, em que não existiu um dia em que não me cumprimentasse de sorriso na cara; ao Sr. José, mantenha sempre essa alegria e positivismo que o caracterizam. Por último, à Susana, por todas as histórias e conversas, e por acolher "a estagiária" com tanto carinho; e à Ju, por toda a paciência e conselhos ao longo destes meses, e sempre me "chamar à terra", vou sentir muito a falta da tua companhia!

À Carolina e à Celeste, amigas que levo para a vida, e que viveram comigo este percurso e todos os seus altos e baixos de perto; aos Duques, que se revelaram muito mais do que colegas com quem divido uma casa, os verdadeiros parceiros do crime no GTA; a todos os meus amigos e àqueles que ainda se estão por revelar, obrigada por todo o carinho e por serem tão verdadeiros.

À minha família, que esteve lá sempre, e à Mimi, a minha segunda mãe. À Fátima, por todos os conselhos, paciência e carinho.

À minha Mãe, pelos conselhos de mãe, desabafos, jantares e ter o dom de "me empurrar sempre para cima".

Por fim, ao Melhor do Mundo. Não sei que bem tão grande fiz eu para merecer um Pai como tu.

Agradecimentos institucionais

Este trabalho foi financiado por Monteiro, Ribas - Revestimentos S.A e pelo projeto Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).



Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Rafaela Tórris Piuro Pereira

Porto, 10 de fevereiro de 2020

Conteúdo

Nomenclatura	xvii
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Apresentação da Empresa	2
1.3 Contributos do Trabalho	3
1.4 Organização da Tese	3
2 Contexto & Estado da Arte	5
2.1 Policloreto de Vinilo (PVC)	5
2.1.1 Plastisol	7
2.1.2 Processamento de couros artificiais em PVC	7
2.2 Combustão do PVC	9
2.2.1 Ciclo de Combustão	9
2.2.2 Retardantes de chama e Supressores de fumo	10
2.2.3 Norma EN 45545	14
3 Materiais & Métodos	15
3.1 Metodologia	15
3.2 Ensaio de resistência mecânica	15
3.2.1 Ensaio de resistência à tração e de alongamento à rotura - Norma ISO 1421	16
3.2.2 Ensaio de resistência ao rasgamento - Norma ISO 4674-1	16
3.2.3 Ensaio de adesão - Norma ISO 2411	17
3.2.4 Ensaio de resistência à flexão - Norma ISO 5402-1	17
3.2.5 Ensaio de combustibilidade preliminares - horizontal e vertical	18
3.3 Ensaio de resistência do acabamento	20
3.3.1 Ensaio de resistência à abrasão - Norma ISO 5470-2	20
3.3.2 Ensaio de solidez da cor à fricção - Norma ISO 105-X12	20
3.3.3 Ensaio de solidez da cor à luz - Norma ISO 105-B02	21
3.4 Ensaio ao abrigo da norma EN 45545	22
3.4.1 Ensaio de libertação total de calor - Norma ISO 5660-1	22
3.4.2 Ensaio de medição da densidade de fumo - Norma ISO 5669-2	23
3.5 Ensaio adicionais	24
3.5.1 Gramagem	25

3.5.2	Espessura	25
3.5.3	Secador <i>Mathis LabDryer</i>	25
3.5.4	Análise térmica simultânea (STA)	25
3.5.5	Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)	26
4	Resultados & Discussão	27
4.1	Elaboração de protótipos	27
4.1.1	Elaboração das pastas	27
4.2	Caracterização dos protótipos desenvolvidos	28
4.2.1	Ensaio de resistência mecânica e ao acabamento	28
4.2.2	Ensaio preliminares de combustão	31
4.3	Otimização do protótipo 3	32
4.3.1	Melhoria da resistência mecânica	32
4.3.2	Substituição do suporte têxtil	32
4.3.3	Substituição do agente expensor	33
4.4	Caracterização dos novos protótipos	37
4.5	Ensaio ISO 5660-1	41
4.6	Avaliação económica	42
5	Conclusões	43
6	Avaliação do Trabalho Realizado	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Outros Trabalhos Realizados	45
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	45
6.4	Apreciação final	46
	Bibliografia	50
A	Aditivos utilizados nas formulações de PVC	51
B	Processamento de couros artificiais em PVC	55
C	ISO 5660-1 - Produção de fumo	61
D	Ensaio realizados	63
I	Norma EN 45545	73

Lista de Figuras

2.1	Esquema de corte transversal do artigo de PVC com as diferentes camadas identificadas.	7
2.2	Evolução da pasta de PVC com o aumento da temperatura [31].	8
2.3	Esquema simplificado do processo de recobrimento.	8
2.4	Processo passo-a-passo de produção de um artigo de couro artificial.	9
3.1	Esquema de uma amostra pronta para o ensaio de rasgamento [13].	16
3.2	Esquema do flexómetro (lado esquerdo); exemplo de amostra pronta para ensaio (lado direito) [13].	18
3.3	Esquema de uma amostra para ser utilizada no ensaio de combustão horizontal	18
3.4	Exemplo de figura de Lissajous.	20
3.5	Escala dos cinzentos para o manchamento (lado esquerdo); Escala dos cinzentos para a alteração de cor (lado direito).	21
3.6	Escala dos azuis, antes e após a exposição a lâmpadas UV por 7 dias consecutivos.	21
3.7	Representação esquemática de um calorímetro de cone [39].	23
3.8	Exemplo de um secador <i>Mathis LabDryer</i>	25
4.1	Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de tração dos vários protótipos. As barras de erro representam o desvio-padrão associado a cada medição.	29
4.2	Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de alongamento à rotura dos vários protótipos.	29
4.3	Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de resistência ao rasgamento dos vários protótipos.	29
4.4	Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de adesão do revestimento dos vários protótipos.	30
4.5	Ensaio preliminar de combustibilidade horizontal.	31
4.6	Ensaio preliminar de combustibilidade vertical.	31
4.7	Gráfico representativo da espessura de cada amostra com ADCA em função do tempo de expansão. As diferentes temperaturas da estufa utilizadas encontram-se representadas a cores diferentes.	34
4.8	Gráfico representativo da espessura de cada amostra com $NaHCO_3$ em função do tempo de expansão. As diferentes temperaturas da estufa utilizadas encontram-se representadas a cores diferentes.	34

4.9	Curvas de perda de massa, até aos 250 °C, utilizando ADCA (a verde) e $NaHCO_3$ (a vermelho) como agente expensor.	35
4.10	Esquema representativo das diferenças entre os novos protótipos.	36
4.11	Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de tração dos novos protótipos.	38
4.12	Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de alongamento à rotura dos novos protótipos.	38
4.13	Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de resistência ao rasgamento dos novos protótipos.	38
4.14	Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de adesão do revestimento dos novos protótipos.	39
4.15	Estrutura celular formada com uso de ADCA (à esquerda) (ampliação de 320x), e $NaHCO_3$ (à direita) (ampliação de 340x).	40
4.16	Fronteira entre 2 ^a camada e camada <i>top</i> formada no protótipo 3.4. À esquerda: células de gás da camada <i>top</i> abertas (ampliação 340x). À direita: células de gás contidas na camada <i>top</i> (ampliação 320x).	40
4.17	Adesão da 2 ^a camada ao suporte com o uso de ADCA (à direita) (ampliação 320x), e com o uso de $NaHCO_3$ (à esquerda) (ampliação 340x), como agente expensor.	40
D.1	Gráfico representativo das viscosidades medidas das pastas para as camadas <i>top</i> dos vários protótipos, em função do tempo. À direita: taxa de deformação de 5 <i>rpm</i> ; À esquerda: taxa de deformação de 50 <i>rpm</i>	63
D.2	Gráfico representativo das viscosidades medidas das pastas para as 2 ^a camadas dos vários protótipos, em função do tempo. À direita: taxa de deformação de 5 <i>rpm</i> ; À esquerda: taxa de deformação de 50 <i>rpm</i>	63
D.3	Gráfico representativo das viscosidades medidas das pastas para as camadas adesivas dos vários protótipos, em função do tempo. À direita: taxa de deformação de 5 <i>rpm</i> ; À esquerda: taxa de deformação de 50 <i>rpm</i>	64
D.4	No topo: exemplo de amostra utilizada no ensaio de adesão ao revestimento de um dos restantes protótipos. Em baixo: amostra utilizada no ensaio de adesão ao revestimento do protótipo 3.	69
D.5	Esquema ilustrativo do método de ensaio para medição da capacidade de expansão de um agente expensor.	70

Lista de Tabelas

2.1	Tipos de aditivos utilizados na formulação de um plástico e respetivo efeito na formulação [5, 10].	6
2.2	Formulação base de um couro artificial de PVC.	7
3.1	Valores limite a cumprir segundo as normas ISO 5660-1 e ISO 5669-2 para o nível de perigo HL3 e seguindo o requisito R21.	24
4.1	Resultados obtidos no ensaio segundo a norma ISO 5660-1 dos protótipos 1, 3.1 e 3.2, assim como do artigo convencional.	41
D.1	Peso e espessura médios ($\bar{x}$) dos protótipos 0 a 5, assim como respetivos desvios-padrão (σ).	64
D.2	Peso e espessura médios dos novos protótipos, assim como respetivos desvios-padrão.	65
D.3	Valores obtidos nos ensaios de resistência ao acabamento dos protótipos, assim como valores de referência a considerar para os mesmos.	66
D.4	Valores obtidos nos ensaios de resistência física dos protótipos, assim como valores de referência a considerar, próprios do artigo convencional.	67
D.5	Valores obtidos nos ensaios de resistência mecânica dos novos protótipos, na sequência de otimização do protótipo 3.	68
D.6	Valores obtidos nos ensaios de resistência ao acabamento dos novos protótipos, na sequência de otimização do protótipo 3.	69
D.7	Valores médios obtidos nos ensaios de medição da % de expansão utilizando ADCA ou $NaHCO_3$ como agente expensor, e HZS ou uma combinação de ATO + BZ como retardante de chama.	71
I.1	Resumo das 7 partes que constituem a norma EN 45545.	73
I.2	Descrição das categorias operacionais e de design segundo a norma EN45545-1.	74
I.3	Concentrações de referência de gases tóxicos para a determinação do parâmetro CIT_G , segundo a norma ISO 5659-2.	74

Nomenclatura

Lista de Siglas

phr *Parts per hundred resin*

ADCA Azodicarbonamida

ARCP Associação Rede de Competência em Polímeros

ARHE *Average Rate of Heat Emission*

ATH Tri Hidróxido de Alumina

ATO Trióxido de Antimônio

BZ Borato de Zinco

CIT *Conventional Index of Toxicity*

ECHA Agência Europeia dos Produtos Químicos

FTIR *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*

HH Hidromagnesite e Huntite

HZS Hidroxiestanato de Zinco

MARHE *Maximum Average Rate of Heat Emission*

MDH Hidróxido de Magnésio

MRR Monteiro, Ribas - Revestimentos, S.A

PU Poliuretano

PVC Policloreto de Vinilo

REACH Regulamento de Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas

SEM Microscopia Eletrónica de Varrimento

STA Análise Térmica Simultânea

SVHC Substância de Elevada Preocupação

TGA Análise Termogravimétrica

UE União Europeia

UPTEC Parque da Ciência e da Tecnologia da Universidade do Porto

Simbologia

$\bar{x}$ Média aritmética

σ Desvio-padrão associado

Capítulo 1

Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O transporte ferroviário surgiu já na Grécia antiga e tem vindo a ser cada vez mais utilizado como uma alternativa de transporte rápida, segura e fidedigna, quando comparado com meios de transporte alternativos. Atualmente, é amplamente utilizado tanto para transporte de bens como de pessoas, pelo que é de extrema importância zelar pela segurança dos mesmos, nomeadamente em caso de incêndio. Surge assim a norma EN 45545, na tentativa de uniformizar as várias normas vigentes em cada país da União Europeia (UE), facilitando assim o comércio de componentes dentro da UE, assim como garantindo iguais padrões de segurança [1].

A utilização de couro ou peles no forro de diferentes componentes de comboios tem vindo a diminuir, tanto pelo custo mais elevado associado, como pelas questões levantadas quanto à sua origem animal. Neste sentido, surge o couro artificial em policloreto de vinilo (PVC) como uma alternativa bastante utilizada, com as vantagens de ser mais barata e fácil de limpar. Este poderá ser utilizado como alternativa aos estofos em pêlo ou cadeiras em plástico rígido. No entanto, qualquer componente ou material que seja utilizado num transporte ferroviário dentro da UE necessita cumprir com a parte 2 da norma EN 45545, que diz respeito à proteção contra o fogo em caso de incêndio. Numa situação destas, é fundamental que os materiais presentes no interior da carruagem sejam parcamente inflamáveis, e libertem pouco fumo, uma vez que este pode causar perda de visibilidade e acumulação de gases tóxicos, dificultando a saída. A perda de vidas humanas pode, portanto, não estar diretamente relacionada com queimaduras devido ao incêndio mas sim com possível asfixia causada pelo aumento de temperatura ou inalação de gases tóxicos [2, 3].

Sendo o PVC um polímero pouco inflamável, mas que liberta bastante fumo e vapores devido à sua natureza clorada, é necessário ter em conta a utilização de compostos que atrasem a combustão deste polímero e diminuam a sua libertação de fumo, pelo que, para o desenvolvimento de um couro artificial neste material, deverão ser testados diferentes compostos retardantes de chama e supressores de fumo [4]. O trióxido de antimónio, dos retardantes de chama mais utilizados na indústria é, no entanto, sinalizado como carcinogénico pelo regulamento REACH. Assim, é de ressaltar a importância, também, da procura de compostos cujo uso seja seguro.

1.2 Apresentação da Empresa

O grupo Monteiro Ribas foi inicialmente fundado em 1937, sob o nome de Fábrica Portuguesa de Curtumes de Monteiro, Bessa Ribas e C^a, Lda., como uma sociedade por quotas detida entre Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas. Começa a surgir como líder de mercado na área dos curtumes na década de 50, começando a diversificar as suas atividades a partir da década de 60, iniciando-se em novas áreas de negócio. Surge então, em 1961, as indústrias de Borracha, em 1962 a dos Plásticos, e em 1967 a do Couro Artificial. Já em 1992 surge a unidade de Produção e Distribuição de Energia, criada como uma medida de racionalização energética, vendendo a energia que não é utilizada à Rede Elétrica Nacional (EDP), e aproveitando a energia térmica gerada no processo produtivo para fornecimento das Unidades do grupo. Por fim, para além de todas as unidades referidas, o grupo Monteiro Ribas adquiriu ainda a Flexocol, empresa criada em 1962 e adquirida em 1973, especializada no fabrico de peças técnicas em borracha, e a Wood Milne Internacional em 2003, dedicada à comercialização de placas de borracha para a indústria do calçado. Todas estas unidades dentro do grupo, funcionam de forma legalmente independente, e na sua maioria são consideradas líderes do mercado na sua área. Atualmente, o grupo é constituído pelas seguintes unidades:

- Monteiro, Ribas - Indústrias S.A - responsável pela produção de borracha e de componentes técnicos de borracha;
- Monteiro, Ribas - Revestimentos S.A - antiga unidade de couros artificiais;
- Monteiro, Ribas - Embalagens Flexíveis S.A - antiga fábrica de plásticos;
- Monteiro, Ribas Produção e Distribuição de Energia Lda. - antiga unidade de cogeração.

Existem ainda certos departamentos que são comuns a todas as unidades, como é o caso do departamento de Recursos Humanos, Departamento Ambiental, Higiene e Segurança, Cantina, Departamento Médico, e Planeamento e Controlo de Gestão [5, 6].

O grupo Monteiro Ribas é detido na sua grande maioria por descendentes dos dois sócios fundadores, encontrando-se já na 4^a geração enquanto negócio familiar. O grupo fundador, incluindo, portanto, todas as suas empresas associadas, contava com cerca de 400 trabalhadores em 2011 e a sua sede localiza-se na Estrada da Circunvalação, n.º. 9020, na cidade do Porto, Portugal. É também nesta localização que se encontra o grupo “Monteiro, Ribas S.A - Revestimentos”, onde foi desenvolvido o projeto a que o presente documento se refere [7].

Por sua vez, a empresa “Monteiro, Ribas S.A - Revestimentos” (MRR), cuja marca é Monteiro Fabrics, é uma empresa de cariz industrial, pertencente ao grupo “Monteiro, Ribas S.A - Indústrias”. O grupo “Monteiro, Ribas S.A - Revestimentos” dedica-se à produção e comercialização de couros artificiais em poliuretano (PU) e/ou PVC, sendo que cerca de 80% da sua produção é em PVC, e cerca de 90% é para exportação para países europeus na

sua grande maioria. Presente no mercado desde 1967, a empresa apresenta uma vasta gama de couros artificiais, tendo como principais clientes a indústria do calçado, dos estofos, e marroquinaria. Os artigos vendidos estão visíveis em catálogo e coleções próprias da época, sendo que também são feitos artigos personalizados de acordo com o pedido do cliente. A produção atual é superior a 1 milhão de metros por ano, tendo um volume de negócios de cerca de 7 milhões de euros. Assim, o que diferencia a “Monteiro, Ribas S.A - Revestimentos” é a sua oferta diversificada e, ao mesmo tempo, especializada de acordo com as necessidades do cliente, oferecendo um artigo de alta qualidade, o que permite desenvolver uma relação com o cliente sólida e duradoura, e proporcionar um serviço de atendimento rápido e adequado. A empresa é também certificada pela norma ISO 9001:2015 - Sistema de Gestão da Qualidade e norma ISO 14001:2015 - Sistema de Gestão Ambiental.

1.3 Contributos do Trabalho

A MRR, estando presente no negócio dos revestimentos em couro artificial há mais de 50 anos, encontra-se inserida nos mais variados mercados, entre eles a indústria náutica e automóvel. A empresa, no entanto, carece ainda de soluções aplicáveis à indústria ferroviária, uma vez que é necessário que os revestimentos utilizados nesta indústria cumpram com a legislação aplicável, a parte 2 da norma EN 45545. Para tal, é necessário que o artigo seja capaz de cumprir com os limites sugeridos pela norma para os 2 ensaios ISO propostos, ISO 5660-1 e ISO 5669-2, os quais se relacionam com a resistência do artigo ao fogo. Assim, o objetivo global do seguinte projeto é o desenvolvimento de um artigo de couro artificial em PVC cuja aplicação final será a sua utilização em estofos, e que seja capaz de cumprir com a legislação aplicável.

Como objetivo específico, a autora propôs-se também a testar novos compostos alternativos ao uso de trióxido de antimónio e azodicarbonamida, uma vez que o uso destes poderá, futuramente, exigir uma autorização especial ao abrigo da legislação REACH.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se dividida em seis capítulos.

No Capítulo 1, Introdução, é feito um enquadramento do projeto e apresentada a empresa em que este foi realizado, assim como são apresentados os objetivos propostos e justificada a sua realização.

No Capítulo 2, Contexto & Estado da Arte, são introduzidos e explicados os conceitos teóricos base necessários para a compreensão do seguinte projeto.

No Capítulo 3, Materiais & Métodos, são abordados os métodos de ensaio e materiais utilizados no desenvolvimento do seguinte projeto, assim como o seu objetivo.

No Capítulo 4, Resultados & Discussão, são apresentados e analisados os resultados

obtidos.

No Capítulo 5, Conclusões, são resumidas as principais conclusões a retirar deste projeto, com base nos resultados obtidos e explicados no capítulo anterior.

No Capítulo 6, Avaliação do Trabalho Realizado, é feita uma reflexão sobre o trabalho realizado e são propostas ideias para trabalho futuro.

Capítulo 2

Contexto & Estado da Arte

2.1 Policloreto de Vinilo (PVC)

O PVC é um dos polímeros mais utilizados a uma escala global, sendo o terceiro polímero sintético mais produzido a nível industrial, logo após o polietileno e polipropileno. O PVC é um termoplástico e foi descoberto, e patenteado, pela primeira vez em 1913, estando disponível comercialmente a partir de 1933, e tem uma grande variedade de aplicações, sendo as principais a indústria da construção, médica, electrónica e automóvel. As matérias-primas necessárias para a produção de PVC são derivadas do sal - fonte de cloro, e petróleo - fonte de carbono, sendo que este é o plástico sintético que menos quantidade de petróleo requer no seu fabrico, constituindo apenas 0,3% do uso anual de petróleo [8, 9].

Uma vez obtido este polímero, é possível incorporar aditivos na sua formulação, que têm como objetivo influenciar certas propriedades mecânicas, capacidade de resistência ao tempo, cor, brilho e flexibilidade, conferindo ao produto as características desejadas conforme o seu método de processamento e aplicação final. Quando é feita esta formulação, é importante assegurar que os aditivos, cargas e pigmentos utilizados não anulem ou modifiquem os efeitos desejados no material, nem reajam entre si ou com a própria matriz (polímero base) [8, 9]. Uma vasta gama de aditivos podem ser utilizados, como é possível verificar na Tabela 2.1, onde se encontram vários tipos de aditivos usados e respetivos efeitos na formulação [5, 10]. No Apêndice A encontra-se uma descrição mais detalhada do uso de alguns destes aditivos.

A alta compatibilidade que existe entre o PVC e tais aditivos é uma das características que confere a este plástico a sua grande versatilidade de aplicações, e também um dos motivos pelo qual existem tantas aplicações diferentes do PVC no mercado. A resina de PVC é também muito utilizada devido à sua natureza pouco inflamável e bom desempenho no que toca ao comportamento mecânico do material. Apesar de ser naturalmente pouco inflamável, este polímero liberta muito fumo e compostos tóxicos quando entra em combustão, pelo que é necessária a adição de compostos supressores de fumo, os quais minimizam estes dois fatores [4, 11, 12].

Tabela 2.1: Tipos de aditivos utilizados na formulação de um plástico e respetivo efeito na formulação [5, 10].

Tipo de aditivo	Efeito na formulação
Biocidas	Diminuem a probabilidade de ataques microbianos ou crescimento fúngico em aplicações flexíveis
Antioxidantes	Previnem a oxidação do polímero quando exposto a luz UV ou altas temperaturas
Agentes antiestáticos	Previnem a acumulação de cargas eletrostáticas superficiais
Plastificantes	Modificam a flexibilidade e dureza do produto
Agentes de expansão	Formam bolhas de gás no produto, fazendo com que este se expanda e forme uma espécie de espuma
Lubrificantes	Reduzem a fricção interna/externa a que o produto pode ser exposto durante o processamento
Cargas	Usados para redução de custos (aumentam o volume da formulação) e modificação de propriedades mecânicas e químicas do produto. Geralmente são de base mineral
Retardantes de chama e Supressores de fumo	Previnem a ignição ou propagação da chama no material, assim como a libertação de fumo. São muitas vezes utilizados também como carga
Estabilizantes	Previnem a decomposição do polímero durante o processamento, fazendo-o resistir a altas temperaturas, agentes oxidativos e ação da luz
Modificadores de impacto	Aumentam a resistência do material ao impacto
Modificadores de fluxo	Facilitam o processamento do produto aumentando a sua fluidez
Pigmentos	Modificam a aparência do produto dando-lhe cor
Espessantes	Usados para aumentar a viscosidade da formulação
Anti-sedimentação	Previnem a sedimentação do pigmento por ação da gravidade
Anti-contrafação	Evitam que o artigo seja falsificado. Absorvem a luz UV e emitem-na a um maior comprimento de onda, permitindo distinguir o artigo original
Secantes	Permitem uma secagem mais rápida
Antibloqueios	Redução da aderência entre diferentes camadas de PVC
Agentes de dispersão	Otimizam a dispersão dos pigmentos em solução

2.1.1 Plastisol

O plastisol, ou pasta de PVC, consiste numa suspensão de pequenas partículas de PVC num plastificante, homogeneizadas por agitação mecânica, e é líquida à temperatura ambiente. É o plastificante que permite diminuir a viscosidade do PVC e tornar a sua aplicação mais fácil, no entanto, a viscosidade do plastisol aumenta com o envelhecimento da pasta. Para além do plastificante, podem ser adicionados outros aditivos já descritos anteriormente, à pasta. Na seguinte Tabela 2.2 é apresentada uma formulação típica simplificada de um couro artificial de PVC produzido pela Monteiro Ribas S.A - Revestimentos [13]. As dosagens utilizadas são apresentadas em *phr* ("*parts per hundred resin*"), isto é, quantidade por cada 100 *g* de resina de PVC.

Tabela 2.2: Formulação base de um couro artificial de PVC.

Componente	Camada <i>top</i> (<i>phr</i>)	2 ^a camada (<i>phr</i>)	Camada adesiva (<i>phr</i>)
Resina de PVC	100	100	100
Plastificante	50-70	50-70	40-60
Estabilizante	2-5	2-5	2-5
Carga	10-50	10-50	-
Retardante de chama	5-15	5-15	5-15
Pigmento	5-10	5-10	0-2
Agente expensor	-	2-5	-
Catalisador	-	1-3	-

2.1.2 Processamento de couros artificiais em PVC

Os couros artificiais de PVC são normalmente constituídos por uma camada compacta (*top*), responsável pela cor do artigo, uma camada de espuma, principal responsável pela espessura do artigo, e uma camada de laminação (adesiva). Por sua vez, estas três camadas de PVC assentam sobre um substrato têxtil, designado de suporte. Na Figura 2.1 é possível ver estas camadas esquematizadas.

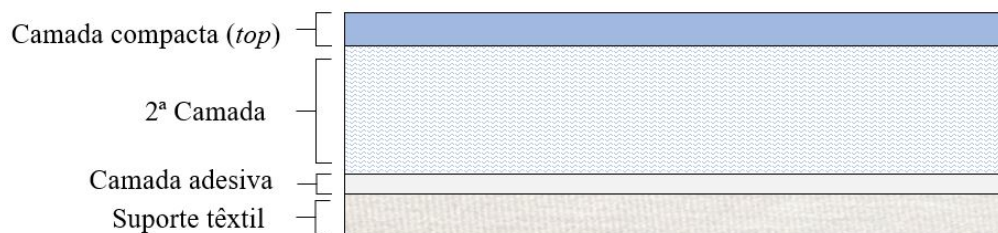


Figura 2.1: Esquema de corte transversal do artigo de PVC com as diferentes camadas identificadas.

Como evidenciado na Tabela 2.2, cada camada tem a sua própria formulação. Os componentes da mesma começam por ser misturados com agitação mecânica, formando o plastisol, e sofrem depois um processo de moagem num moinho tricilíndrico, de forma a homogeneizar a pasta e o tamanho das partículas em suspensão. Após a moagem, as pastas da camada top sofrem normalmente um processo de extração do ar, de forma a eliminar bolhas de ar da pasta, que poderiam causar manchas e problemas de transparência no artigo, assim como alteração das suas propriedades mecânicas. As pastas seguem para o recobrimento após a sua preparação, onde primeiro sofrem um processo de gelificação por ação da temperatura. Durante esta etapa, o plastificante penetra nas partículas da resina de PVC, levando ao aumento da viscosidade da pasta. Numa segunda etapa, que se dá a uma temperatura superior, a pasta torna-se um meio homogêneo e dá-se a fusão completa da pasta de PVC [14]. Na seguinte Figura 2.2 é possível visualizar o efeito do aumento de temperatura na pasta de PVC.

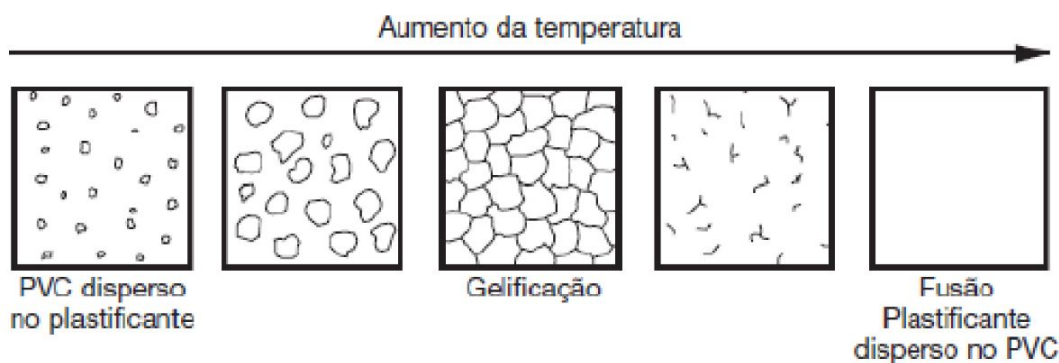


Figura 2.2: Evolução da pasta de PVC com o aumento da temperatura [31].

É utilizado um rolo de papel (*release paper*), podendo este conter gravado ou não, o qual é utilizado como base para o espalhamento das várias camadas da pasta, sendo separado do artigo e recuperado no final do recobrimento - método apelidado de "*inverse coating*". Esta parte do processo inicia-se com a passagem da primeira camada de pasta do artigo, a qual pode ser uma laca ou a camada top, numa estufa aquecida a uma temperatura adequada (ronda os 80 °C para lacas, e 100-150 °C para camada top), onde a camada irá solidificar. De seguida, é aplicada a segunda camada e o artigo volta a entrar numa estufa que se encontra à temperatura suficiente para gelificar esta camada (ronda os 120-170 °C), não havendo expansão. Por último, é aplicada a camada de laminação e o suporte, e o artigo entra numa última estufa cuja temperatura ronda os 200 °C, onde a camada de espuma expande, conferindo espessura ao artigo. À saída de cada estufa, o artigo arrefece ao contactar com tubos cilíndricos no interior dos quais passa água fria. O processo de recobrimento encontra-se esquematizado de forma simplificada na Figura 2.3.

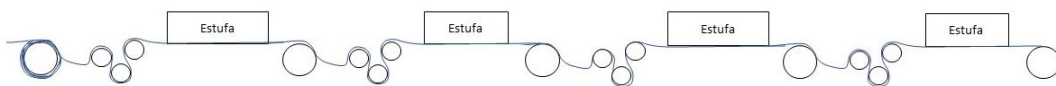


Figura 2.3: Esquema simplificado do processo de recobrimento.

Após o processo de recobrimento, o artigo pode ir diretamente para a medição e controlo final, ou então sofrer acabamentos como estampagem ou gravação, ou fulonagem e esmerilagem, embora estes últimos sejam utilizados em poucos artigos. Na estampagem, pode ser aplicada uma laca ao artigo, para alterar certas propriedades como brilho, tonalidade etc., ou então o artigo poderá ser estampado, sem cor ou com cor diferente da do artigo, utilizando para tal um cilindro com o estampado pretendido em negativo. Na gravação, é possível dar uma textura mais pronunciada ao artigo, quando comparada com a textura que lhe pode ser aplicada pelo *release paper*. Para tal, é utilizado um cilindro com o gravado pretendido em negativo e um cilindro liso e, fazendo o artigo passar entre os dois cilindros e aplicando pressão, o artigo vai adquirir a textura e gravado que o cilindro de gravado contém. Finalmente, para alguns artigos, estes podem passar por uma etapa de esmerilagem, a qual consiste basicamente na lixa ou polimento da superfície do artigo, conferindo-lhe um toque mais macio e parecido ao do veludo. O artigo pode também passar por uma etapa de fulonagem, a qual consiste basicamente no amassamento contínuo do artigo até que este se torne mais macio e flexível, perdendo dureza. O processo completo encontra-se esquematizado na Figura 2.4, e é explicado em maior detalhe no Anexo B [5].¹

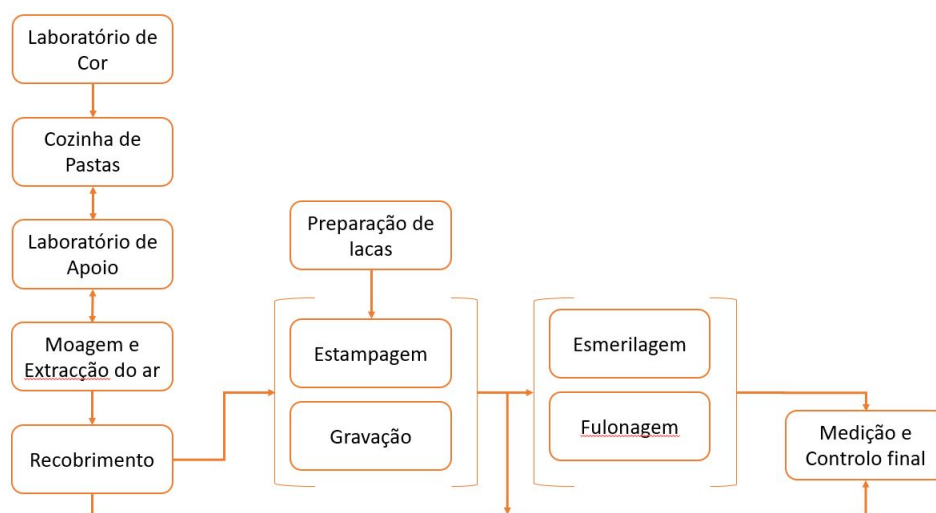


Figura 2.4: Processo passo-a-passo de produção de um artigo de couro artificial.

2.2 Combustão do PVC

2.2.1 Ciclo de Combustão

Para que um fogo possa ocorrer, são necessários três elementos para manter o fogo contínuo, sendo estes um combustível, uma fonte de calor, e oxigénio. Assim, basta muitas vezes que um material seja exposto ao fogo para que a matriz polimérica e as fibras orgânicas que o constituem se decomponham, libertando calor, fumo e gases de combustão inflamáveis e não-inflamáveis. Os gases inflamáveis libertados durante a combustão entram

¹Dados internos fornecidos pela MRR.

em contacto com a chama, reagindo com o oxigénio presente e libertando radicais H e OH, que são extremamente reativos. Os radicais H, por sua vez, voltam a reagir com o oxigénio presente, libertando mais radicais O e OH, contribuindo para que a combustão se torne cíclica e auto-sustentável. As equações (2.1) e (2.2) traduzem estas reações. Por outro lado, o calor gerado pela combustão faz com que o próprio processo de decomposição seja cada vez mais rápido, fazendo com que, caso não exista um mecanismo que contraponha este ciclo, este se torne exponencialmente mais intenso e rápido, até que um dos três elementos essenciais para a sua existência se extinga. É através da quebra ou redução da velocidade destes mecanismos em cadeia que a inflamabilidade dos materiais pode ser reduzida [15, 16].



A temperatura a que um material se começa a decompor vai depender fortemente da natureza química do material e da atmosfera do fogo. Para a grande parte dos polímeros esta temperatura está compreendida entre os 380 e 500 °C. O PVC, no entanto, começa-se a decompor a uma temperatura mais baixa, de cerca de 250 °C, libertando ácido clorídrico sob a forma de vapor, e outros intermediários. Para combater esta limitação, são comumente utilizados aditivos supressores de fumo e retardantes de chama nas formulações, permitindo que esta temperatura suba para um intervalo entre os 250 e os 350 °C, dependendo também dos aditivos utilizados na própria formulação [17]. O mecanismo de ação dos diferentes aditivos retardantes de chama e supressores de fumo utilizados atualmente são explicados em seguida.

2.2.2 Retardantes de chama e Supressores de fumo

Os retardantes de chama e supressores de fumo são aditivos que atuam perturbando o ciclo de combustão e as suas reações utilizando uma de três formas diferentes:

- i. Modificação do processo de degradação térmica de modo a reduzir a quantidade e/ou tipo de gases inflamáveis que são libertados;
- ii. Geração de gases durante o processo de combustão que sejam capazes de extinguir a chama, reagindo com os radicais OH e H que são formados;
- iii. Redução da temperatura do material, através da modificação de certas propriedades específicas ou da sua condutividade calorífica.

Os retardantes de chama podem atuar na fase gasosa ou fase condensada do polímero, dependendo se atuam na combustão da chama ou da matriz polimérica, respetivamente. Caso atuem na fase condensada do polímero, existem vários mecanismos que podem ser utilizados:

- Diluição da quantidade de combustível orgânico, e portanto inflamável, através da adição de uma carga inerte;

- Redução da temperatura do compósito através da adição de uma carga que é dissipadora de calor;
- Adição de cargas que se decompõem endotermicamente, formando moléculas de água ou outros produtos não combustíveis de alta capacidade calorífica;
- Aumento da aromaticidade da cadeia polimérica de forma a que, quando esta se decompõe, dá origem a uma camada superficial de carvão carbonizado que diminui a transferência de calor e reduz as emissões de gases inflamáveis;

Caso atuem na fase gasosa do polímero, os retardantes de chama podem atuar através de:

- Libertação de moléculas que reagem com os radicais H e OH na chama, reduzindo tanto a quantidade de calor libertada como a propagação da chama;
- Libertação de gases não inflamáveis de forma a diluir a concentração de gases inflamáveis, contribuindo assim para a diminuição de temperatura;

A maior parte dos retardantes de chama, e os mais eficientes, atuam tanto na fase gasosa como na fase condensada [16, 18]. De seguida são explicados os comportamentos dos diferentes retardantes de chama aplicados nas diferentes formulações que foram utilizadas:

■ Trióxido de Antimónio (ATO)

O Trióxido de Antimónio, cuja fórmula química é Sb_2O_3 , é o retardante de chama com maior consumo a nível mundial e correspondia a 38% do mercado dos retardantes de chama em 2016 [19]. Este composto não funciona como um inibidor de combustão natural por si só, funcionando apenas em conjunto (sinergia) com polímeros de bases cloradas ou bromadas, como é o caso do PVC. O ATO catalisa reações de síntese de um composto volátil - trihaletó de antimónio (SbX_3), neste caso específico, formando tricloreto de antimónio ($SbCl_3$). Este composto, por sua vez, tem a capacidade de reagir com os radicais livres presentes na atmosfera gasosa do fogo, libertando, entre outros, ácido clorídrico, antimónio e óxido de antimónio (SbO), compostos estes que são excelentes catalisadores da recombinação de radicais, intensificando ainda mais a recombinação dos mesmos. Pensa-se que o trióxido de antimónio reaja com os radicais livres de acordo com as seguintes equações (2.3) a (2.10):



(M comporta-se como uma partícula neutra, tal como O_2 ou N_2)

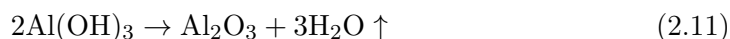
O ATO não só tem a capacidade de atuar na fase gasosa como na fase sólida, acelerando a formação de estruturas de carvão de elevado peso molecular à superfície do polímero, estruturas estas que permitem separar a chama do interior da matriz polimérica e impedir o transporte dos gases voláteis para a mesma, dificultando a progressão do processo de combustão. O cloreto de antimónio ($SbCl$), composto formado na reação do ATO com os radicais livres, é um catalisador destas estruturas e da sua carbonização.

O ATO é muitas vezes utilizado em conjunto com o composto Borato de Zinco (BZ), com o qual atua em sinergia. O BZ é utilizado na sua forma hidratada, e é utilizado como substituinte parcial do ATO, uma vez que é menos tóxico - liberta menos gases de combustão, e funciona também como supressor de fumo. Este composto, atingindo a sua temperatura de decomposição, liberta moléculas de água e forma um resíduo resistente ao fogo à superfície do polímero, evitando o contacto direto deste com a chama.

Estes dois compostos são comumente utilizados, no entanto, nos últimos anos tem-se vindo a confirmar que o ATO é um composto perigoso e possivelmente carcinogénico por inalação. Recentemente, estão a ser realizados estudos em substâncias com base de antimónio para confirmar estas suspeitas, sendo que este composto poderá, num futuro próximo, vir a fazer parte do Anexo XIV do regulamento REACH (Regulamento de Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas), o qual regulamenta as substâncias químicas suscetíveis de autorização para a sua utilização. Assim, é necessária a procura de alternativas, algumas das quais são referidas de seguida [20, 21, 22].

■ Tri Hidróxido de Alumina (ATH) e Hidróxido de Magnésio (MDH)

O Tri Hidróxido de Alumina, de fórmula química $Al(OH)_3$, e o Hidróxido de Magnésio, $Mg(OH)_2$, são bastante utilizados como retardantes de chama e supressores de fumo, funcionando também como carga. Quando estes hidróxidos de metais atingem a sua temperatura de decomposição, quebrando as suas ligações e absorvendo energia, existe libertação de moléculas de vapor de água, permitindo manter o polímero abaixo da sua temperatura de ignição. O processo de decomposição de ambos os compostos, ATH e MDH, é traduzido pelas seguintes reações químicas (2.11) e (2.12):



Os óxidos de metais formados na decomposição do ATH e MDH distinguem-se pela sua alta capacidade calorífica, permitindo que se forme uma espécie de camada cerâmica à superfície do material, que absorve o calor. É este fenómeno que faz com que estes compostos funcionem também como supressores de fumo, absorvendo os

produtos de decomposição na camada superficial, libertando apenas CO_2 e vapor de água.

O MDH, em comparação com o ATH, é caracterizado por uma temperatura de decomposição superior (330-340 °C em comparação com 180-200 °C), pelo que pode ser utilizado como aditivo quando são necessárias temperaturas mais altas de processamento [18, 23].

■ Hidroxiestanato de Zinco (HZS)

O Hidroxiestanato de Zinco ($ZnSn(OH)_6$) surge, juntamente com o Estanato de Zinco ($ZnSnO_3$), como alternativa retardante de chama ao ATO, com menor libertação de gases tóxicos e tendo também uma boa capacidade supressora de fumo [24].

O HZS, ao contrário do ATO, atua principalmente na fase condensada do polímero. O ião zinco reage com o HCl formado durante a combustão do PVC formando $ZnCl_2$, composto que promove a descloração do PVC e a rápida formação de uma camada de carvão carbonizado à superfície. Esta camada de carvão é bastante diferente quando comparada com a camada formada durante a combustão do PVC sem adição de qualquer tipo de retardante de chama, ou mesmo utilizando ATO, ATH ou MDH, na medida em que é muito mais compacta e menos porosa, servindo assim como uma barreira eficiente entre a chama e o polímero, impedindo que este entre em contacto com a chama e também liberte menos fumo e gases. Para além disso, o ião SnO_2^{3-} reage com o $ZnCl_2$ e liberta vapor de água [4, 25].

■ Hidromagnesite e Huntite (HH)

São utilizadas misturas de hidromagnesite e huntite, que ocorrem espontaneamente na Natureza, como compostos retardantes de chama alternativos ao uso de ATH e MDH. Esta mistura consiste num pó branco e inodoro e, para além das propriedades retardantes de chama e supressoras de fumo, funciona como carga. No entanto, o tamanho médio das partículas constituintes deste composto é cerca de metade quando comparado ao do ATH, pelo que é um composto mais suscetível de provocar aumentos de viscosidade na pasta. Este composto inicia a sua decomposição a uma temperatura de 220 °C, ligeiramente superior à do ATH, o que lhe permite ser utilizado para temperaturas de processamento mais altas. As equações (2.13) e (2.14) representam as reações químicas que traduzem a decomposição térmica destes dois compostos.



O mecanismo de decomposição do HH depende de vários fatores, tais como velocidade de combustão e composição da atmosfera, em particular da % de CO_2 presente, pois esta vai influenciar o desempenho do composto (este é superior para menores concentrações de CO_2). No entanto, esta mistura atua basicamente através de três mecanismos principais: libertação de vapor de água e CO_2 , decomposição endotérmica, e formação de uma camada de carvão carbonizado, conferindo-lhe propriedades

supressoras de fumo. Para além disso, foi demonstrado que este composto tem a capacidade de funcionar em sinergia com o borato de zinco [26, 27].

2.2.3 Norma EN 45545

O material de revestimento utilizado em meios de transporte, especialmente meios de transporte em massa, é um fator de risco importante em caso de incêndios. No caso das aplicações ferroviárias, todo o material utilizado tem de obedecer à norma EN 45545-2 “*Railway Applications - Fire Protection on Railway Vehicles*”, de forma a conseguir atingir o nível máximo de segurança em caso de incêndio. Esta norma existe desde 2013, sendo obrigatória desde 2016, e tem como objetivo regularizar os padrões de segurança utilizados na União Europeia no que toca a aplicações ferroviárias, harmonizando a legislação existente nos diferentes países relativa ao comportamento ao fogo [28, 29].

A norma EN 45545 está dividida em sete partes, as quais se encontram resumidas no Anexo I, contemplando os vários componentes de um comboio e os ensaios a que estes devem ser submetidos e valores que devem cumprir nesses mesmos ensaios de forma a serem considerados seguros para utilização. No caso de estofos a serem utilizados para o revestimento das cadeiras de comboios, devem ser cumpridas as partes 1 e 2 da norma EN 45545. A parte 1 é a introdução geral da norma, a qual permite identificar o tipo de perigo que representa a aplicação, sendo que este é dependente da categoria de design e da categoria operacional do comboio para o qual é pensada a aplicação. São definidos três níveis de perigo, sendo HL1 o menos perigoso, e HL3 o mais perigoso. A categoria operacional em que a aplicação se vai inserir depende de se o veículo circula à superfície ou dentro de túneis, e a frequência com que existe possibilidade de evacuação lateral. A categoria de design depende do próprio design do veículo, podendo este ser um veículo standard, automático, de dois andares, ou carruagem-cama. A Tabela I.2, que se encontra no Anexo I, foi utilizada para identificar o tipo de perigo que representa a aplicação, tendo sido identificado o nível de perigo HL3 para a aplicação em questão no desenvolvimento deste projeto.

A parte 2 da norma divide os diferentes materiais utilizados por categorias (Interiores, Exteriores, Equipamentos e Equipamentos elétricos). Dentro da categoria apropriada, existem determinados requisitos que têm de ser cumpridos, dependendo do tipo de perigo que a aplicação representa. Esta parte da norma identifica o tipo de ensaios e respetivas condições para que sejam cumpridos os requisitos necessários. Para o caso de estofos para assentos de comboios é esperado que estas cumpram os testes estabelecidos no requisito R21, tendo para que tal que cumprir com as normas ISO 5660-1 e ISO 5669-2, abordadas no Capítulo 3.

Capítulo 3

Materiais & Métodos

3.1 Metodologia

Com o objetivo de testar o comportamento ao fogo de diferentes artigos de PVC, foi realizada uma pesquisa das opções existentes no mercado no que toca a compostos retardantes de chama e supressores de fumo. Posteriormente, foram contactados diferentes fornecedores para que fossem enviadas amostras e, assim, foram elaborados cinco protótipos. Adicionalmente, foi também considerado um sexto protótipo, desenvolvido no seguimento de um estágio anterior [13]. As pastas utilizadas para a elaboração dos vários protótipos foram preparadas pela autora à escala laboratorial e, à semelhança do processo industrial, primeiro são pesados todos os componentes líquidos, seguidos dos componentes em forma sólida, e por fim a pasta é misturada num agitador em hélice até que esteja homogênea. Por fim, as pastas são aplicadas no equipamento piloto, o qual funciona de forma idêntica aos equipamentos industriais, processo descrito em detalhe no Apêndice B.

Após a elaboração dos protótipos, foram realizados ensaios à resistência mecânica e do acabamento dos diferentes protótipos, de forma a avaliar a viabilidade de utilização dos mesmos enquanto estofos. Os valores obtidos nestes ensaios foram comparados com valores de referência, próprios de um artigo *Contract*, artigo de gama superior no que toca à aplicação em estofos, o qual será denominado de artigo convencional.

Numa segunda parte, foram realizados ensaios de combustibilidade preliminares, os quais permitiram fazer uma triagem e seleccionar de entre os vários protótipos aquele que aparentasse melhor resistência ao fogo. Após esta seleção, foram exploradas diferentes oportunidades de melhoria do protótipo seleccionado e o projeto seguiu nesse sentido, com a elaboração de novos protótipos de forma a avaliar o sucesso das mudanças implementadas. Após serem retiradas as conclusões, foram enviados os dois protótipos mais promissores para análise segundo a ISO 5660-1 e, assim, concluir se estes cumprem com os valores máximos para este ensaio estipulados pela norma EN 45545.

3.2 Ensaios de resistência mecânica

É importante caracterizar o artigo não só quanto ao seu comportamento ao fogo, mas também quanto à resistência física do mesmo, visto a sua aplicação final ser a utilização em estofos de veículos ferroviários, os quais são usados diariamente por um grande número de pessoas.

3.2.1 Ensaios de resistência à tração e de alongamento à rotura - Norma ISO 1421

A Norma ISO 1421, de nome *“Rubber - or plastic-coated fabrics - Determination of tensile strength and elongation at break”*, especifica dois métodos de ensaio para a determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos revestidos. Resistência à tração é a força máxima necessária para provocar a rotura da amostra quando sujeita à força de tração. Alongamento à rotura corresponde ao aumento de comprimento sofrido pela amostra no ponto de rotura, usualmente expresso em percentagem em relação ao comprimento inicial da amostra.

Para este ensaio, são cortadas três amostras no sentido da teia (sentido do comprimento) e três no sentido da trama (sentido da largura). Cada amostra tem 50 mm de largura por 250 mm de comprimento, e são alongadas a uma velocidade de 100 mm/min [30]. O aparelho utilizado para este ensaio é o dinamómetro *“Shimadzu”* com computador acoplado.

3.2.2 Ensaio de resistência ao rasgamento - Norma ISO 4674-1

A norma ISO 4674 - Parte 1 tem como título *“Rubber - or plastic-coated fabrics - Determination of tear resistance - Part 1: Constant rate of tear methods”*, e especifica dois métodos para a medição da resistência ao rasgamento: método A - método da língua (rasgo duplo) e método B - método das calças (rasgo simples). Para os ensaios realizados foi utilizado o método B, de acordo com as práticas da empresa. A resistência ao rasgamento é a força média necessária para prosseguir o rasgo de uma amostra.

Para este ensaio, são cortadas três amostras no sentido da teia e três no sentido da trama, tal como no ensaio anterior, medindo 50 mm de largura e 200 mm de comprimento. É depois feito um corte de 10 mm a meio de cada amostra, no sentido do comprimento, e a amostra é depois presa pelas pontas ao dinamómetro como visível na Figura 3.1. O ensaio é feito a uma velocidade constante de 100 mm/min e é determinada a força média necessária para dar início à propagação do rasgamento na amostra [31].

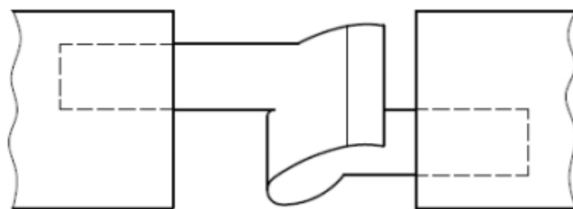


Figura 3.1: Esquema de uma amostra pronta para o ensaio de rasgamento [13].

3.2.3 Ensaio de adesão - Norma ISO 2411

A Norma ISO 2411 tem como título *“Rubber or plastic coated fabrics - determination of coating adhesion”* e especifica um método para a medição da força de adesão do revestimento de PVC ao suporte têxtil. A adesão do revestimento ao suporte é a força necessária para que o revestimento se destaque totalmente do suporte. Para este ensaio, à semelhança dos anteriores, são cortadas três amostras no sentido da teia e três no sentido da trama, medindo 50 mm de largura e 200 mm de comprimento. São descolados 100 mm da amostra utilizando acetato de etilo, um solvente, capaz de separar o revestimento em PVC do suporte têxtil. De seguida, após as amostras secarem, estas são colocadas, uma a uma, no dinamómetro presas a cada extremidade pelas duas pontas que se encontram separadas. É então medida a força necessária para descolar totalmente a camada de PVC do suporte têxtil [32].

3.2.4 Ensaio de resistência à flexão - Norma ISO 5402-1

A norma ISO 5402 - Parte 1 tem como título *“Leather - Determination of flex resistance - Part 1: Flexometer method”* e tem como propósito a determinação da resistência à flexão do artigo. Esta é a capacidade do revestimento não fissurar após uma série de flexões, nas condições do ensaio.

Deverão ser cortadas seis amostras de 45 mm de largura e 70 mm de comprimento, três no sentido da teia e três no sentido da trama. Estas amostras são depois colocadas no flexómetro, dobradas ao longo do comprimento, de forma a que as camadas de PVC fiquem em contacto, e esta extremidade é colocada na garra 1. A outra extremidade é dobrada de forma contrária, isto é, de forma a que o suporte têxtil fique em contacto, e é colocada na garra 2. Durante o ensaio, a flexão é feita através da movimentação da garra 1 num ângulo de 22°, com uma frequência de 100 ciclos por minuto. Este movimento provoca uma tensão no vinco que se forma na amostra. A amostra é avaliada ao fim de um determinado número de ciclos, dependendo da aplicação final do artigo [13, 33]. A Figura 3.2 mostra um esquema do aparelho e da colocação da amostra, assim como uma fotografia-exemplo.

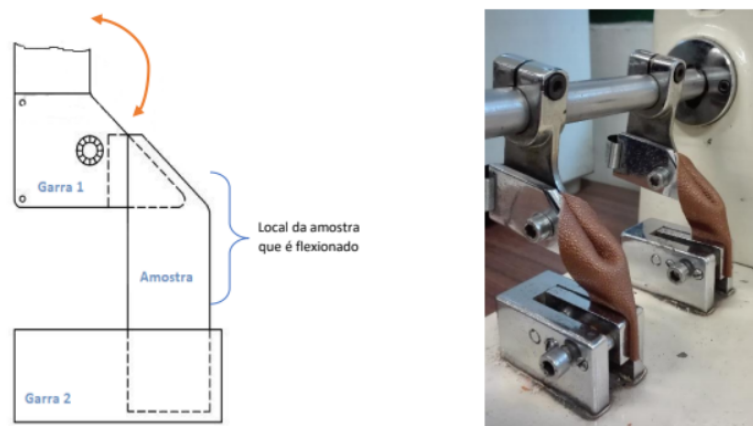


Figura 3.2: Esquema do flexómetro (lado esquerdo); exemplo de amostra pronta para ensaio (lado direito) [13].

3.2.5 Ensaios de combustibilidade preliminares - horizontal e vertical

O ensaio de combustibilidade horizontal é baseado no ensaio FMVSS 302 - “*Federal Motor Vehicle Safety Standard No. 302*”, o qual especifica um método para testar a resistência ao fogo para materiais utilizados em veículos motores de passageiros. Este ensaio é realizado numa câmara de combustão fechada, que contém uma janela de vidro termicamente resistente para possibilitar a observação da amostra, e um suporte horizontal no seu interior, onde é colocada a amostra. É utilizado um bico de Bunsen como fonte de ignição da amostra.

O ensaio deve ser realizado com um bico de Bunsen de 9,5 mm de diâmetro, e uma altura da chama de aproximadamente 3 cm. As amostras utilizadas deverão ser seis, três no sentido da trama e três no sentido da teia, com uma largura de 100 mm e um comprimento de 350 mm. Em cada amostra, é traçado um risco a 38 mm de uma das extremidades, perpendicular ao comprimento da amostra, do lado contrário ao revestimento. É traçado também um segundo risco a 250 mm do primeiro. A Figura 3.3 representa esquematicamente uma amostra pronta para o ensaio [34].

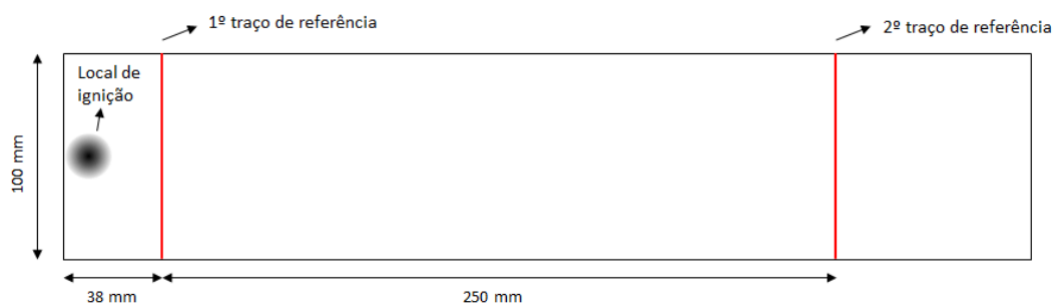


Figura 3.3: Esquema de uma amostra para ser utilizada no ensaio de combustão horizontal

Após o traçar dos riscos de referência, a amostra é colocada no suporte da câmara de combustão (armadura em forma de “U”), com o revestimento para baixo, de forma a que

o 1º traço de referência fique mais próximo da extremidade livre da câmara. De seguida, é colocada esta mesma extremidade da amostra em contacto com o bico de Bunsen ligado, durante $15 \pm 1,2$ segundos. Após este tempo, é retirado o contacto com o bico de Bunsen e o material pode ser caracterizado como:

- Não combustível: o material recusa-se a arder ou deixa de arder desde que se cesse o contacto com a chama;
- Autoextinguível: o material arde e a combustão pára antes que a chama atinja o segundo traço de referência; o material arde sem parar, mas a uma velocidade ≤ 100 mm/min;
- Combustível: o material arde a uma velocidade > 100 mm/min.

Para o cálculo da velocidade de combustão do material, é necessário calcular o tempo que esta demora a mover-se entre o 1º e o 2º traços de referência ou, caso esta se extinga antes, o tempo que demora entre o 1º traço de referência e o local de extinção. De seguida, é medida a distância entre estes dois locais. Assim, é possível calcular a velocidade de combustão do material através da equação (3.1) [34].

$$v = 60 \times \left(\frac{d}{t} \right) \quad (3.1)$$

Onde:

v - velocidade de combustão (mm/min)

d - distância percorrida pela chama (mm)

t - tempo que a chama demorou a percorrer a distância d (s)

O ensaio de combustibilidade vertical, à semelhança do anterior, é também realizado numa câmara de combustão fechada com uma janela de vidro para observação, e que contém um suporte vertical, onde é colocada a amostra. É utilizado um bico de Bunsen como fonte de ignição, nas mesmas condições que para o ensaio de combustibilidade horizontal. São cortadas duas amostras (sentido da teia e da trama) de 21 cm de largura e 30 cm de comprimento. São cortadas também duas tiras de tecido de poliéster/algodão de 2,5 cm de largura por 8 cm de comprimento. Estes são agrafados na parte central inferior de cada amostra. De seguida, é aplicada a chama em contacto com a tira de tecido, durante 15 segundos. Normalmente, neste ensaio seria depois quantificada a área da superfície de amostra queimada, no entanto, neste caso, o ensaio servirá apenas para observação do comportamento do material (facilidade de extinção da chama e fumo libertado).

Durante os ensaios de combustibilidade horizontal e vertical devem ser anotadas todas as particularidades da combustão do material, em particular a libertação de fumo. Apesar de não ser possível, nestes testes, medir a taxa de libertação de calor nem de libertação de fumo, estes irão ser utilizados como ensaios “preliminares” aos ensaios ISO

5660-1 e ISO 5669-2, uma vez que permitem já ter uma ideia dos resultados que podem ser esperados, e se vale a pena prosseguir ou não com a análise dos artigos em questão.

3.3 Ensaios de resistência do acabamento

Os principais ensaios de resistência do acabamento, isto é, que avaliam a resistência da cor e gravado do artigo, aplicáveis a um couro artificial para estofos são os seguintes:

3.3.1 Ensaio de resistência à abrasão - Norma ISO 5470-2

A norma ISO 5470-2 tem como título “*Rubber - or plastic-coated fabrics - Determination of abrasion resistance - Part 2: Martindale abrader*” e consiste em avaliar o desgaste a que a amostra está sujeita ao longo do tempo, quando em contacto com um tecido abrasivo durante vários ciclos de um movimento complexo repetitivo. O movimento atua sob a forma de uma figura de Lissajous, cujo exemplo é possível ver na Figura 3.4.

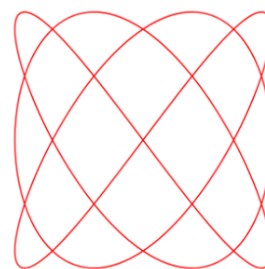


Figura 3.4: Exemplo de figura de Lissajous.

Este movimento provoca a fricção da amostra num tecido abrasivo durante um determinado número de ciclos, definido pelo operador, após os quais é avaliado o desgaste sofrido pela amostra numa escala de 0 a 5, sendo que uma classificação de 0 significa que não houve desgaste algum, e uma classificação de 5 significa que o filme de PVC foi removido na totalidade, expondo o suporte têxtil [35]. A avaliação obtida neste ensaio será considerada aceitável, ou não, dependendo do desempenho esperado para o artigo, conforme a sua aplicação final. O equipamento utilizado para a realização destes ensaios é denominado de *Martindale*.

3.3.2 Ensaio de solidez da cor à fricção - Norma ISO 105-X12

A norma ISO 105-X12 tem como título “*Textiles - tests for colour fastness - Part X12: Colour fastness to rubbing*”, e especifica um método de resistência da cor à fricção, utilizando geralmente um tecido abrasivo seco e outro húmido durante um determinado número de ciclos. É avaliada a capacidade da amostra manchar o tecido abrasivo, assim como se houve alteração de cor na amostra, no local onde sofreu abrasão. Estas avaliações são comparadas com a escala dos cinzentos, a qual é possível observar na Figura 3.5, e são depois avaliadas numa escala de 0 a 5, de acordo com a mesma escala [36].



Figura 3.5: Escala dos cinzentos para o manchamento (lado esquerdo); Escala dos cinzentos para a alteração de cor (lado direito).

3.3.3 Ensaio de solidez da cor à luz - Norma ISO 105-B02

O ensaio de solidez da cor à luz é baseado na norma ISO 105-B02, que tem como título “Textiles - tests for colour fastness - Part B02: Colour fastness to artificial light”, e especifica um método de avaliação do comportamento de um couro artificial quando exposto à luz solar por um determinado período de tempo.

São colocadas amostras numa câmara de luz que simula a luz solar (UV) por sete dias consecutivos. No fim do período de ensaio, as amostras são analisadas e comparadas com a escala dos azuis, representada na Figura 3.6, a qual serve como controlo num ensaio de resistência da cor à luz. Esta escala consiste em oito amostras de tecido de algodão tingido com diferentes azuis, os quais desvanecem após um período de tempo conhecido. A escala foi pensada para que cada amostra desvaneça duas a três vezes mais devagar em relação à anterior. Por exemplo, a amostra 3 começa a desvanecer após 5 a 15 dias, a amostra 6 após 6 a 12 semanas, e a amostra 8 após 6 a 15 meses. A escala, avaliada de 1 a 8, está pensada para que, uma amostra com um nível de resistência à luz UV de 8 se mantenha igual à amostra original, e uma amostra avaliada em 1 seja extremamente sensível à luz UV, sendo que a cor da amostra praticamente desvanece por completo [37].



Figura 3.6: Escala dos azuis, antes e após a exposição a lâmpadas UV por 7 dias consecutivos.

3.4 Ensaios ao abrigo da norma EN 45545

Os seguintes ensaios foram realizados por um laboratório externo a cargo de um dos fornecedores e, dado o seu custo elevado, foram enviadas apenas duas amostras para análise.

3.4.1 Ensaio de libertação total de calor - Norma ISO 5660-1

Esta norma intitula-se de “*Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)*”. Esta parte da norma especifica um método para avaliar a libertação de calor de um artigo colocado na horizontal exposto a níveis controlados de irradiação, com uma fonte de ignição externa. São medidos os níveis de consumo de oxigénio para medir a taxa de libertação de calor ao longo do tempo. Este método é baseado na premissa de que a libertação de calor do material é proporcional à quantidade de oxigénio requerida para a sua combustão, e é utilizado para avaliar o comportamento e a contribuição que o artigo pode ter na evolução do calor libertado durante um incêndio. Para cada ensaio é calculada uma taxa de libertação média de calor (ARHE - *Average Rate of Heat Emission*) e uma taxa média máxima de libertação de calor (MARHE - *Maximum Average Rate of Heat Emission*). O valor máximo de ARHE durante o ensaio corresponde ao valor de MARHE. Este último valor é muito utilizado para especificações comerciais pois foi verificado que este é pouco afetado por variações experimentais, assim como por ruído nas medições. Para além disso, é relativamente robusto e bom representativo da escala real [38].

Para realizar este ensaio, é utilizado um calorímetro em forma de cone que irradia calor de forma uniforme para a amostra (geralmente entre 10 e 100 kW/m^2), que pode estar colocada horizontalmente ou verticalmente, sendo a forma mais utilizada a primeira de forma a que a componente convectiva da transferência de calor seja quase nula. A combustão é iniciada com uma faísca elétrica e a libertação de calor é medida continuamente. Através do tubo de exaustão é possível medir a taxa de libertação de fumo e gases, como é explicado no Apêndice C, podendo ser medida não só a concentração de oxigénio, como de dióxido e monóxido de carbono. Não é possível medir a concentração de outros gases resultantes da combustão. Com este método é possível também medir o tempo que demora a ignição, a massa de amostra perdida durante a combustão, e o tamanho da chama. A Figura 3.7 representa esquematicamente o aparelho utilizado para este tipo de teste [16, 39, 40].

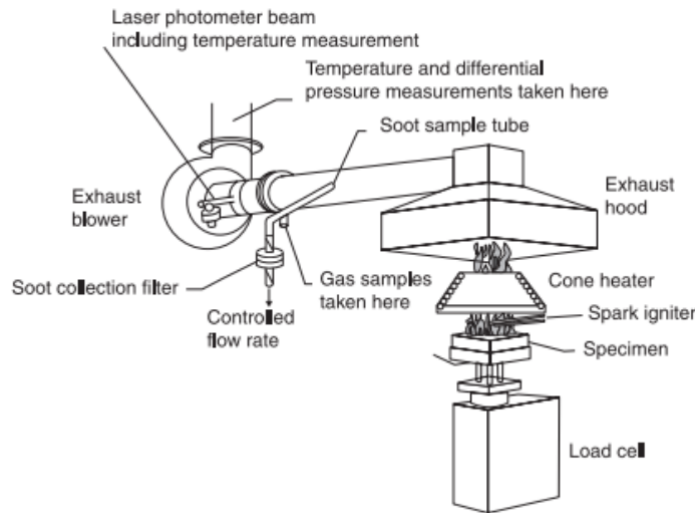


Figura 3.7: Representação esquemática de um calorímetro de cone [39].

3.4.2 Ensaio de medição da densidade de fumo - Norma ISO 5669-2

Esta norma intitula-se “*Plastics - Smoke generation - Part 2: Determination of optical density by a single-chamber test*”, tendo sido atualizada pela última vez em 2017. Esta parte da norma especifica um método para quantificar a libertação de fumo de uma amostra ou compósito plástico de superfície essencialmente lisa e cuja espessura não ultrapasse os 25 mm, quando exposto a certos níveis de irradiação térmica [41].

O material, depois de entrar em ignição, começa a emitir fumo, o qual se mantém dentro da câmara fechada em que é realizado o teste e é quantificado através da leitura da sua densidade ótica, utilizando uma fonte de luz e uma célula fotovoltaica. O valor de densidade ótica obtido para cada material não lhe é inerente, sendo bastante susceptível a vários fatores, tais como, a composição do material, as condições operacionais do ensaio (fluxo de calor utilizado, geometria da amostra, presença ou ausência de chama,...), e condições ambientais do ensaio (temperatura ambiente, volume da câmara, existência de ventilação, etc) [40, 42].

O teste é então realizado numa câmara fechada de volume $0,5 \text{ m}^3$, em que uma das faces da amostra está exposta horizontalmente a um calorímetro cónico. O teste é realizado utilizando três níveis de radiância do calorímetro: 25 e 50 kW/m^2 sem a presença de chama, e 25 kW/m^2 na presença de uma chama piloto. O teste prossegue durante 20 minutos. A densidade do fumo pode ser obtida através da equação (3.2).

$$D_s = \frac{V}{A \times L} \times \log \left(\frac{100}{T} \right) \quad (3.2)$$

Onde:

D_s – Densidade do fumo

V – Volume da câmara de ensaio (m^3)

A – Área da amostra que se encontra exposta (m^2)

L – Comprimento do percurso que a radiação, que atravessa o fumo, percorre (m)

T – Percentagem de radiação transmitida (%)

Adicionalmente, o fumo emitido pela superfície exposta pode ser analisado por análise FTIR (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) de forma a identificar os gases presentes. Estas recolhas são efetuadas ao fim de 4 e 8 minutos de teste e permitem identificar certos gases tóxicos, como o monóxido de carbono, cloreto de hidrogénio, óxidos nitrosos, entre outros. As suas concentrações são depois comparadas com valores de referência, os quais se encontram na Tabela B.2 do Anexo I, podendo ser determinado o CIT (*Conventional Index of Toxicity*).

Assim, seguindo a norma ISO 5669-2 é possível determinar o CIT_G (razão entre a concentração obtida para cada gás e o respetivo valor de referência), e $D_s, máx$, a densidade ótica específica máxima obtida durante o período de teste.

No caso do artigo a ser testado, estofos em couro artificial em PVC para utilização em comboios, foi-lhe atribuído um nível de perigo HL3, como já referido. Segundo este nível de perigo e tendo em conta o requisito R21, o material a ser testado tem de cumprir, para cada teste ISO, os valores apresentados na seguinte Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores limite a cumprir segundo as normas ISO 5660-1 e ISO 5669-2 para o nível de perigo HL3 e seguindo o requisito R21.

Norma	Parâmetro	Limite
ISO 5660-1	MARHE	$<50 \text{ kW/m}^2$
Nível de radiância 25 kW/m^2		
ISO 5669-2	$D_s, máx$	$<0,75$ (adimensional)
Nível de radiância 25 kW/m^2	CIT_G	<200 (adimensional)

3.5 Ensaios adicionais

Os seguintes ensaios são importantes para a determinação de características “base” do artigo, o peso e a espessura, de forma a assegurar que o artigo é produzido de acordo com as exigências do cliente.

3.5.1 Gramagem

A determinação da gramagem do artigo, denominada de “peso total” na gíria da empresa, consiste na determinação do peso por unidade de área de amostra. Para tal, uma amostra de área conhecida, normalmente 100 cm^2 , é cortada e pesada. O “peso total” (g/m^2) é obtido então através da divisão do peso (g) pela área (m^2) da amostra pesada.

3.5.2 Espessura

A determinação da espessura de um artigo de couro artificial é determinada utilizando um medidor de espessura, e é normalmente apresentada em milímetros (mm).

3.5.3 Secador *Mathis LabDryer*

Este é um equipamento, equipado com uma estufa, que adquiriu o nome do maior produtor de estufas do género, e tem como função simular a produção de um artigo de couro artificial, à escala laboratorial. Na Figura 3.8 é possível ver um exemplo deste equipamento. É colocado um papel, que simula o *release paper*, na gaveta amovível, e é depois espalhada a pasta de PVC por cima deste papel, utilizando uma faca. É possível regular a "altura" a que a faca se encontra do papel, o que vai determinar o peso da amostra *Mathis* a ser retirada. Cada camada vai ao interior da estufa a uma temperatura e tempo desejados, normalmente cerca de $200\text{ }^\circ\text{C}$ para PVC. Este equipamento é normalmente utilizado no estudo colorístico ou acerto de cor de um artigo [5].



Figura 3.8: Exemplo de um secador *Mathis LabDryer*.

3.5.4 Análise térmica simultânea (STA)

O equipamento de STA permite fazer, simultaneamente, uma análise termogravimétrica (TGA) e de Calorimetria Diferencial de Varrimento. Apenas a primeira análise

foi utilizada para efeitos desta dissertação. A TGA permite medir a variação de massa de uma amostra em função do tempo ou temperatura, sendo assim uma análise destrutiva, em ambiente controlado. Nos ensaios realizados foi utilizado azoto como gás de atmosfera. Estes ensaios serviram para identificar a temperatura à qual começava a haver uma libertação de gases, sinalizando o início da expansão da 2^a camada. Foi utilizado o equipamento NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®.

3.5.5 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy* - SEM), é uma técnica que permite obter imagens de alta resolução e ampliação de uma amostra e da sua superfície próxima. Permitindo obter imagens com características tridimensionais, este tipo de análise é utilizada muitas vezes para observação de características como a estrutura superficial ou interior de uma amostra.

Neste tipo de análise, um feixe de eletrões é acelerado ao longo de uma coluna de vácuo, de forma a não ocorrer dispersão, e atinge a superfície da amostra. Estes eletrões interagem com os átomos da superfície da amostra, dando origem a eletrões secundários, os quais são retrodifundidos e captados por um detetor de eletrões secundários. Uma vez que os eletrões do feixe percorrem toda a superfície da amostra, é possível assim obter informação completa e detalhada sobre a sua estrutura e morfologia.

No caso do projeto em questão, foi utilizada análise por SEM para observar a estrutura celular formada aquando da expansão da 2^a camada de PVC dos revestimentos. As amostras foram revestidas a ouro, de forma a tornar o material eletricamente condutor, utilizando um pulverizador a vácuo (Leica®, EM SCD 500, Wetzlar, Alemanha).

Os ensaios foram realizados utilizando o equipamento PHENOM XL (Eindhoven, Holanda) da Associação Rede de Competência em Polímeros (ARCP) no Parque da Ciência e da Tecnologia da Universidade do Porto (UPTEC).

Capítulo 4

Resultados & Discussão

4.1 Elaboração de protótipos

Para o seguinte projeto foram elaborados cinco diferentes protótipos, como referido no Capítulo 3. Foi também tido em conta um protótipo desenvolvido no seguimento de um estágio anterior [13].

O protótipo 0 serviu como controlo, utilizando na sua formulação matérias-primas tradicionais, utilizadas nas formulações de artigos produzidos a nível industrial na MRR. Este protótipo serve então para comparação com os demais e permitiu avaliar se foi efetivamente possível obter melhores características no que toca à resistência ao fogo.

O protótipo 1 corresponde ao protótipo elaborado no seguimento de um estágio anterior realizado [13]. Este protótipo foi testado segundo a ISO 5660-1, tendo ultrapassado o valor limite segundo a norma EN 45545, pelo que não é elegível para o cumprimento do objetivo desta dissertação, mas é utilizado também como comparação com os demais protótipos.

Os restantes protótipos, 2 a 5, foram elaborados tendo em conta as recomendações de cada fornecedor e a formulação base do artigo convencional.

O suporte têxtil utilizado foi o mesmo para todos os protótipos, sendo este uma malha 100% em algodão, com um tratamento retardante de chama. O artigo convencional utiliza, também, um suporte de 100% algodão cujas características, como o peso e espessura, são bastante semelhantes ao anterior, mas que não leva tratamento retardante de chama.

4.1.1 Elaboração das pastas

As formulações utilizadas para a elaboração das pastas das distintas camadas dos protótipos foram feitas tendo como base a formulação do artigo convencional, e diferentes combinações e quantidades utilizadas dos vários compostos retardantes de chama e supressores de fumo. Estas quantidades e combinações foram recomendadas pelos distintos fornecedores. Por motivos de confidencialidade as formulações utilizadas não se encontram no presente relatório.

As principais diferenças entre os vários protótipos prendem-se no tipo e quantidade de cargas supressoras de fumo utilizadas, assim como de retardantes de chama. Comparativamente com o artigo convencional, todos os protótipos utilizam uma maior quantidade

de carga.

A camada adesiva utilizada foi a mesma para todos os protótipos com exceção do protótipo 3, numa tentativa de substituir totalmente o uso de ATO no artigo, sendo este o único protótipo que não contém este químico.

Foram medidas as viscosidades das pastas utilizando um viscosímetro de *Brookfield*, uma vez que a viscosidade é uma característica importante que está diretamente relacionada com a facilidade de aplicação das pastas nos equipamentos de recobrimento, podendo atingir valores tão baixos/altos que tornam impossível a sua aplicação. As viscosidades das pastas foram medidas logo após estas serem agitadas, e 24 e 48 horas após, de forma a entender o comportamento da pasta ao longo do tempo, uma vez que estas podem estar vários dias em repouso até serem utilizadas. Os resultados obtidos encontram-se no Apêndice D.1. Concluiu-se que as pastas podem ser aplicadas e têm um comportamento reológico típico de um pseudoplástico, isto é, a viscosidade das mesmas diminui com o aumento da taxa de deformação. Para além disso, nota-se um aumento da viscosidade nas primeiras 24h, tendendo a estabilizar após este período, fenómeno a que se dá o nome de "envelhecimento das pastas".

4.2 Caracterização dos protótipos desenvolvidos

4.2.1 Ensaios de resistência mecânica e ao acabamento

Após a elaboração dos vários protótipos, estes foram pesados e foi medida a sua espessura, valores que se encontram em Apêndice, na Tabela D.1. Os valores utilizados como referência para o peso e espessura de cada camada dos vários protótipos foram os mesmos do artigo convencional, isto é, 825 g/m^2 e entre 1,20 a 1,40 *mm* de espessura. As variações que se podem verificar podem ter origem nas diferentes quantidades e tipos de cargas utilizadas, mas também nas condições processuais do equipamento piloto, visto os protótipos não terem sido feitos todos ao mesmo tempo. A variação percentual máxima verificada é de aproximadamente 10,5% no peso e 12,5% na espessura.

Foram de seguida realizados ensaios de resistência mecânica de todos os protótipos, de forma a avaliar a viabilidade de utilização dos mesmos para aplicação em estofos. Os resultados obtidos encontram-se, em detalhe, na Tabela D.4 do Apêndice D.3, assim como os valores de referência a ter em conta para cada ensaio, valores estes que são característicos do artigo convencional.

Os resultados obtidos nos ensaios de tração, alongamento, rasgamento e adesão encontram-se graficamente representados nas seguintes figuras 4.1, 4.2, 3.1 e 4.4.

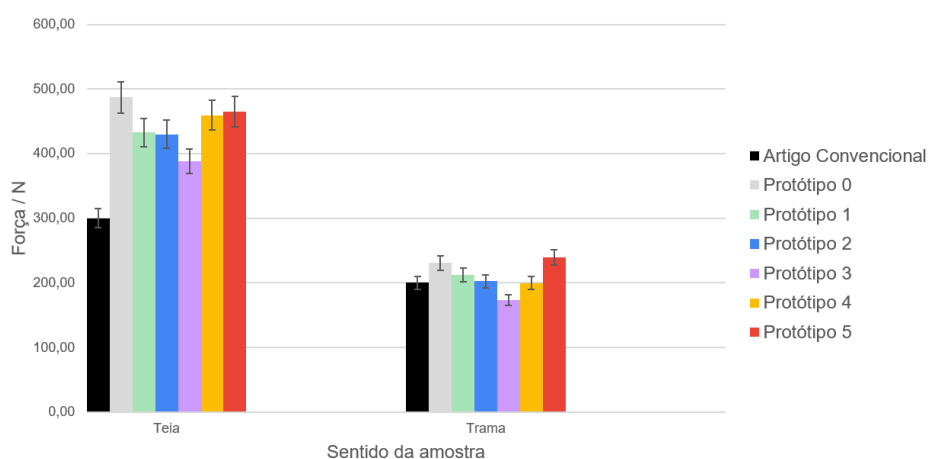


Figura 4.1: Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de tração dos vários protótipos. As barras de erro representam o desvio-padrão associado a cada medição.

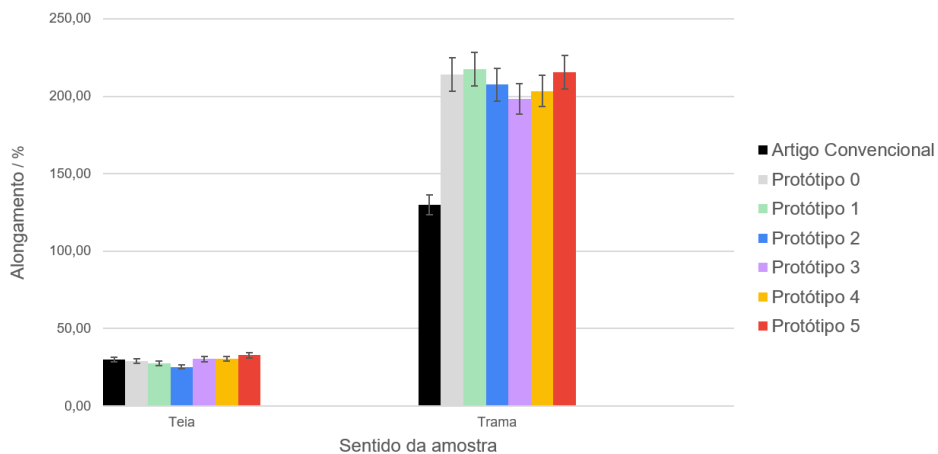


Figura 4.2: Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de alongamento à rotura dos vários protótipos.

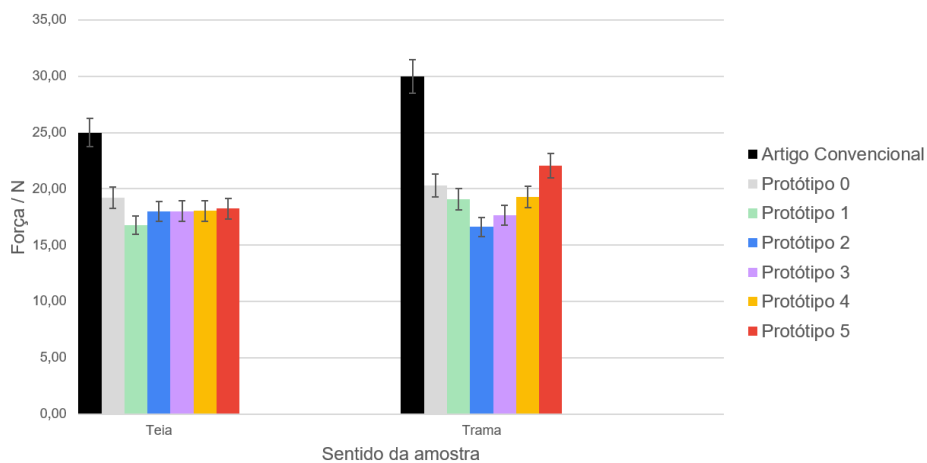


Figura 4.3: Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de resistência ao rasgamento dos vários protótipos.

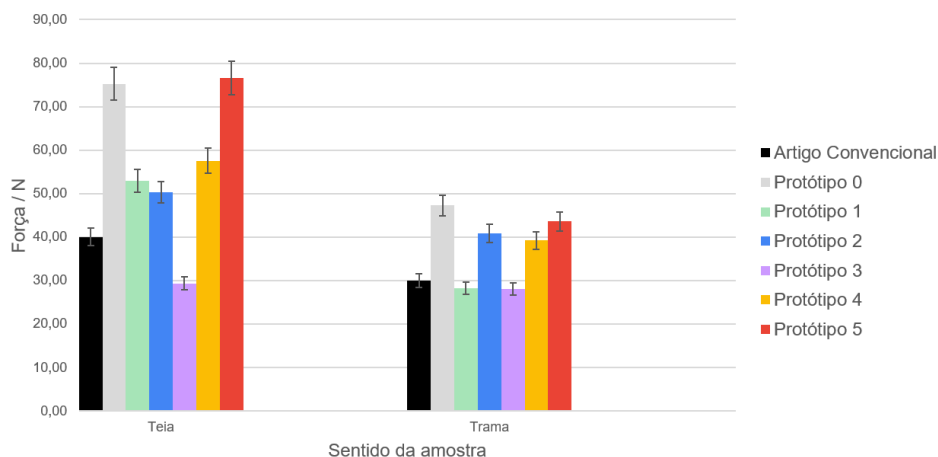


Figura 4.4: Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de adesão do revestimento dos vários protótipos.

Analisando a Tabela D.4 e as figuras mencionadas, é possível verificar que, comparando os valores obtidos para os vários protótipos com os do artigo convencional, os protótipos não apresentam grandes diferenças entre si nos ensaios de resistência à tração e alongamento à rotura. Em comparação com o artigo convencional, os protótipos obtiveram valores ligeiramente melhores nos ensaios de resistência à tração, estando estes na ordem dos 400 N para a teia e 200 N para a trama, em comparação com um valor de 300 N para a teia, no caso do artigo convencional, o que poderá estar relacionado com o uso de uma maior quantidade de carga. No caso do ensaio de alongamento à rotura, foram obtidos valores superiores em todos os protótipos para o sentido da trama, tendo sido obtidos valores na ordem dos 200 N em comparação com o valor de 130 N do artigo convencional. Já nos ensaios de resistência ao rasgamento, é possível verificar valores mais baixos em todos os protótipos, de cerca de 20 N, em comparação com o valor de referência, de 25 N e 30 N para o sentido da teia e trama, respetivamente. O sucedido deverá estar relacionado com a utilização, nos protótipos, de um suporte têxtil diferente daquele utilizado no artigo convencional. Este último suporte obteve valores de cerca de 35 N e 31 N, no sentido da teia e da trama, respetivamente, comparado com 25 N e 23 N, para o suporte utilizado nos protótipos. Este último suporte, em particular, após a sua manufactura é banhado numa substância química que lhe confere propriedades retardantes de chama mas, por outro lado, prejudica a sua resistência mecânica. Para além disso, o protótipo 3 foi aquele que obteve valores mais baixos no ensaio de resistência à adesão do acabamento.

É possível também verificar que nenhum dos protótipos resiste a 100 000 ciclos de flexão do artigo, resistindo apenas a 50 000. Apesar de não ser ideal, é um resultado esperado dada a utilização de carga em grandes quantidades em todos os protótipos. O aumento de carga nas formulações torna o artigo mais duro, o que explica o aumento da resistência em ensaios como o de tração, mas prejudica a resistência à flexão do artigo uma vez que este, naturalmente, perde alguma flexibilidade.

Para além dos ensaios de resistência mecânica, foram também realizados ensaios à resistência do acabamento dos vários protótipos, cujos resultados se encontram na Tabela

D.3 do Apêndice D. Todos os valores obtidos estavam de acordo com o valor de referência, à exceção do valor obtido para o ensaio de resistência à luz, o qual foi ligeiramente mais baixo (valor de 5 na escala dos azuis, em comparação com um valor de 6 para o artigo convencional). Pensa-se que este resultado estará relacionado com o facto de os protótipos terem sido feitos em cor branca, na qual as diferenças de cor observadas após o ensaio são mais evidentes, em comparação com o artigo convencional, o qual é de cor azul escura.

Não se considerou que nenhum dos resultados obtidos nestes ensaios fossem baixos o suficiente de forma a prejudicar a aplicação final dos artigos, pelo que se prosseguiu com os ensaios.

4.2.2 Ensaio preliminares de combustão

Foram feitos os ensaios de combustibilidade horizontal e vertical em todos os protótipos, os quais serviram para avaliar qualitativamente a combustão e libertação de fumo, numa tentativa de selecionar aquele que aparentasse melhor desempenho, para que este fosse então enviado para análise num laboratório externo.

De acordo com os resultados observados, todos os protótipos se classificam como auto-extinguíveis após a retirada da chama. Para além disso, o protótipo 0 (controlo) foi aquele que obteve piores resultados, libertando fumo negro e denso quando comparado com os outros protótipos, de acordo com o esperado. De entre os cinco protótipos restantes, foi selecionado o **protótipo 3** como aquele que aparentou libertação de menos fumo. É importante referir que, durante os ensaios de combustibilidade preliminares realizados, deparou-se com alguma dificuldade e subjetividade em avaliar e comparar o desempenho dos diferentes protótipos, visto as diferenças observadas entre eles serem ténues. Ainda assim, cada ensaio foi filmado e revisto diversas vezes, de forma a que a seleção do protótipo final fosse o mais precisa possível. Nas Figuras 4.5 e 4.6 é possível visualizar os ensaios de combustibilidade horizontal e vertical, respetivamente.



Figura 4.5: Ensaio preliminar de combustibilidade horizontal.



Figura 4.6: Ensaio preliminar de combustibilidade vertical.

4.3 Otimização do protótipo 3

Após a seleção do protótipo 3 para análise, foram averiguados em maior detalhe os resultados obtidos na resistência mecânica deste protótipo, assim como outras características que este poderia melhorar.

4.3.1 Melhoria da resistência mecânica

No ensaio de adesão do acabamento, o protótipo 3 apresentou os valores mais baixos. Para além disso, este foi o único protótipo que, durante o ensaio, não se separava entre revestimento/suporte, mas sim pela 2ª camada. Julga-se que possa estar relacionado com a viscosidade da camada adesiva utilizada, pelo que foi utilizada uma nova formulação para a mesma, diminuindo a sua viscosidade. É possível visualizar na Figura D.4 do Apêndice D a diferença obtida nos ensaios de adesão ao revestimento do protótipo 3 em comparação com os outros protótipos.

Utilizando esta nova formulação, foi possível atingir os resultados desejados, em que a camada de PVC se separa do suporte têxtil, nos ensaios de adesão. Durante o recobrimento da pasta, a camada adesiva é laminada por cima da 2ª camada, após a sua gelificação, que a torna sólida. Esta última camada é porosa mas, uma vez que ainda não houve expansão da mesma, os poros são ainda de tamanho muito pequeno. A aplicação de uma camada adesiva mais viscosa dificulta a penetração e "ligação" desta à 2ª camada, acabando assim por penetrar mais no suporte têxtil, originando o problema verificado no ensaio de adesão. Tornando a camada adesiva menos viscosa facilita a penetração desta pasta, quando esta é laminada, na 2ª camada, o que irá fazer com que estas duas camadas estejam mais fortemente ligadas, e permite a obtenção dos resultados desejados no ensaio de adesão.

4.3.2 Substituição do suporte têxtil

Como é possível verificar pela Figura 4.3, os valores para a resistência física ao rasgamento do protótipo 3 são bastante mais baixos em comparação com o valor de referência. Como já referido anteriormente, este facto deve-se à utilização de um suporte têxtil diferente. Numa tentativa de melhorar os valores obtidos, mas também de obter um melhor desempenho ao fogo do artigo, foi pensada a utilização de um suporte têxtil constituído por 100% poliéster. Este tipo de suporte não arde quando exposto à chama, acabando por encolher e "gotejar", ao contrário do suporte de algodão anteriormente utilizado, o qual ardia enquanto estivesse em contacto com a chama. Para além disso, o suporte em poliéster não leva qualquer tratamento químico após a sua manufactura.

Após analisar os resultados obtidos nos ensaios de resistência mecânica, que se encontram na secção seguinte, o suporte 100% em poliéster apresentou resultados melhores no ensaio de resistência à tração, o que é um indicativo de que este suporte, no que toca à sua resistência mecânica, poderá ter um desempenho ligeiramente melhor.

4.3.3 Substituição do agente expensor

O protótipo 3 foi o único protótipo produzido que não continha ATO na composição de nenhuma das várias camadas, pelo que um dos passos a seguir foi a tentativa de substituição da azodicarbonamida (ADCA), numa tentativa de fazer um artigo inovador e de uso mais seguro. Esta substância, presente na 2ª camada do artigo, encontra-se classificada como Substância de Elevada Preocupação (SVHC) pela Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA) e o seu uso poderá, num futuro próximo, vir a ser restringido. Procedeu-se então à sua substituição utilizando um composto que tem como base hidrogenocarbonato de sódio ($NaHCO_3$), o qual liberta menos gases tóxicos durante a sua expansão, e tem um pico de libertação de gases a 170 °C segundo a sua ficha técnica, temperatura mais baixa em comparação com a ADCA. Para além disso, este composto reage endotermicamente, ao contrário da ADCA, o que deveria resultar na formação de poros de tamanho mais pequeno e homogêneo. Visto isto, seria de esperar então que a utilização deste composto resultasse em melhores resistências mecânicas do protótipo.

De forma a testar e comparar a eficácia do $NaHCO_3$ com a da ADCA como agente expensor, foram preparadas pastas da 2ª camada utilizando a formulação do protótipo 3, e foram testadas três concentrações diferentes de cada agente expensor, tendo como base a quantidade convencional de ADCA utilizada pela MRR. De seguida, foram retiradas amostras *Mathis*, com igual peso, com a estufa a temperaturas entre os 140 °C e os 200 °C, com intervalos de 20 °C, e tempos entre os 30 e os 50 segundos, com intervalos de 5 segundos. Foram medidas as espessuras das amostras retiradas e, assim, foi possível identificar uma temperatura à qual a expansão se dá mais rapidamente, assim como foi possível comparar a espessura obtida para cada agente expensor. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 4.7 e 4.8, sendo Q a quantidade convencional utilizada de ADCA nos artigos da MRR.

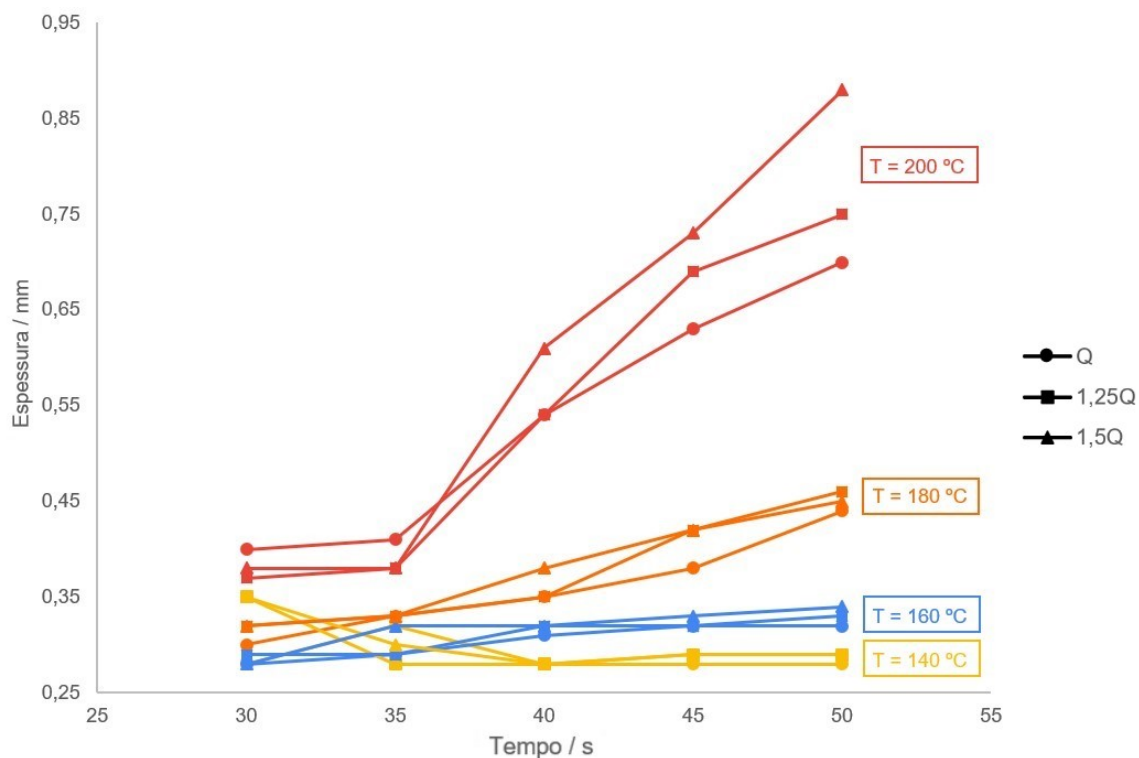


Figura 4.7: Gráfico representativo da espessura de cada amostra com ADCA em função do tempo de expansão. As diferentes temperaturas da estufa utilizadas encontram-se representadas a cores diferentes.

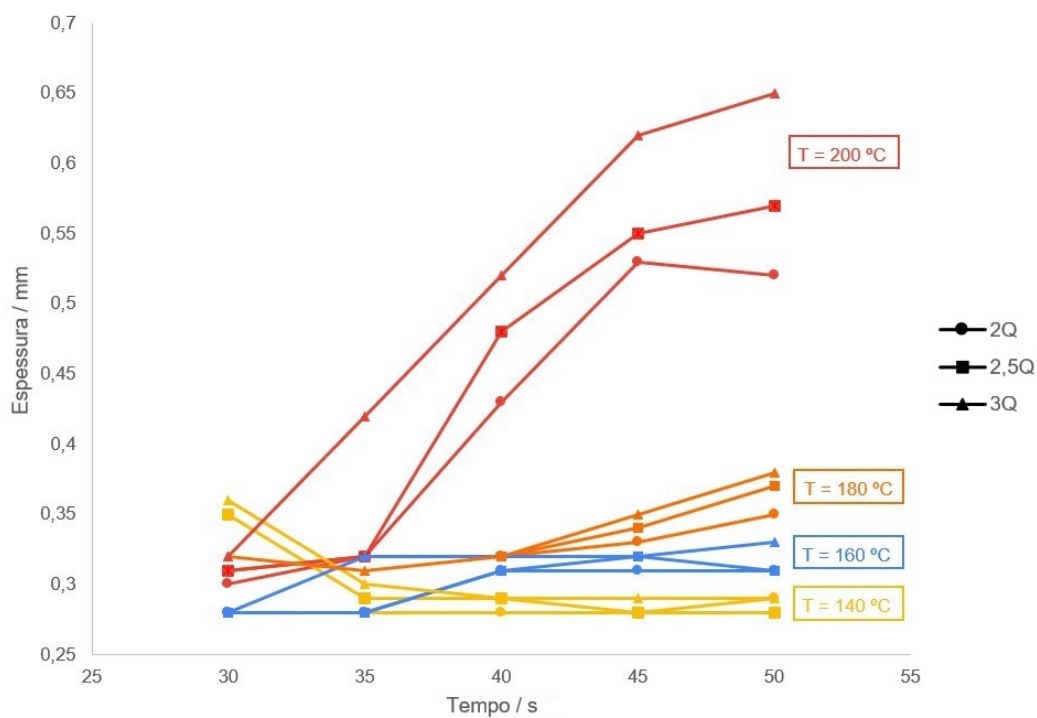


Figura 4.8: Gráfico representativo da espessura de cada amostra com $NaHCO_3$ em função do tempo de expansão. As diferentes temperaturas da estufa utilizadas encontram-se representadas a cores diferentes.

Observando estas figuras é possível verificar que à temperatura de 200 °C se dá uma expansão muito maior com o aumento de tempo no interior da estufa para ambos os compostos, o que é indicativo de que a expansão é mais rápida a esta temperatura. Apesar de ter sido possível identificar uma "temperatura ótima" para ambos os compostos, seria de esperar que esta mesma temperatura fosse mais baixa para o $NaHCO_3$, isto é, próxima de 170 °C. Para além disso, a espessura máxima atingida foi maior para as pastas que utilizam ADCA como agente expensor, sendo necessária a utilização de uma quantidade três vezes superior de $NaHCO_3$, quando comparada à quantidade normal de ADCA utilizada, para a obtenção da mesma espessura. Por fim, foi também possível verificar que, para concentrações mais altas de agente expensor, é possível atingir uma maior espessura das amostras, o que vai de acordo com o esperado, visto que, havendo uma concentração maior de agente expensor, há maior libertação de gases e, conseqüentemente, um maior aumento da espessura.

De forma a testar a temperatura a que a expansão da amostra é mais rápida, e confirmar as temperaturas de 170 °C e 200 °C que são referidas nas fichas técnicas do $NaHCO_3$ e ADCA respetivamente, foram feitas análises de termogravimetria para a concentração normalmente utilizada de ADCA, e para a maior concentração de $NaHCO_3$ testada, concentração que permitiu obter a mesma espessura que é possível obter com a concentração normal de ADCA. Foi utilizado azoto (N_2) como gás de arraste. As curvas de perda de massa com o aumento da temperatura obtidas, encontram-se sobrepostas na seguinte Figura 4.9.

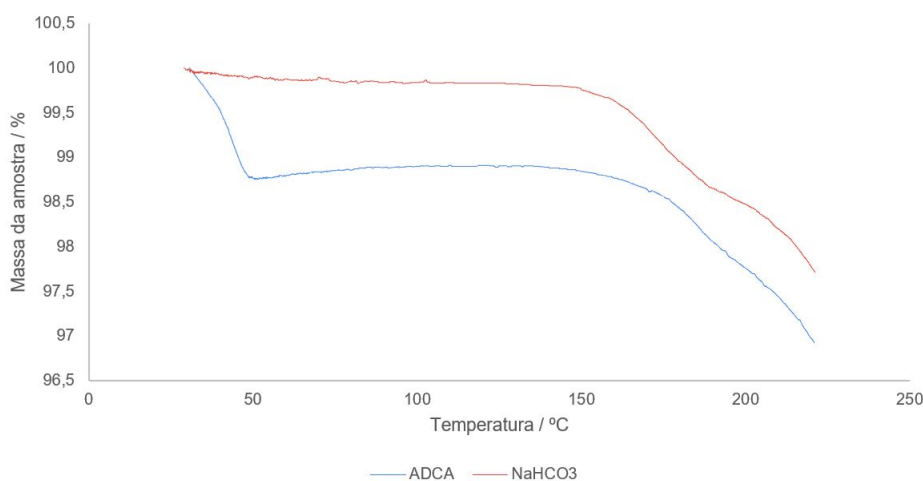


Figura 4.9: Curvas de perda de massa, até aos 250 °C, utilizando ADCA (a verde) e $NaHCO_3$ (a vermelho) como agente expensor.

Analisando a figura, é possível verificar uma perda de massa nítida para a ADCA logo no início do ensaio, próximo dos 30 °C, no entanto pensa-se que esta diferença seja causada por algum erro de preparação ou artefacto do próprio equipamento. De seguida, é possível constatar que as massas de ambas amostras se mantêm praticamente constantes à medida que a temperatura sobe, até cerca dos 150 °C, temperatura à qual é possível observar uma perda de massa nítida para a pasta contendo $NaHCO_3$. Verifica-se também

que a amostra de ADCA começa a perder massa ligeiramente mais tarde, isto é, a uma temperatura de cerca de 175 °C. Assim, verifica-se que, de facto, o $NaHCO_3$ se começa a decompor a uma temperatura mais baixa relativamente à ADCA. Segundo a ficha técnica do $NaHCO_3$, o máximo de perda de massa dá-se à temperatura de 170 °C e, para a ADCA, esta temperatura são os 200 °C, na presença de catalisador. O facto de as temperaturas identificadas, utilizando análise termogravimétrica, e as temperaturas identificadas na ficha técnica dos compostos diferirem, deve-se ao facto de que estas últimas são as temperaturas a que se dá um máximo de libertação de gases. No caso das temperaturas identificadas através das curvas da Figura 4.9, estas são as temperaturas a que se inicia a libertação de gás.

De forma a testar o novo agente expensor, assim como o novo suporte, foram feitos novos protótipos à escala piloto. Estes foram produzidos tendo como base os protótipos 1 e 3. Foi utilizado o primeiro como controlo, tendo como única diferença em relação ao protótipo 3, a utilização de compostos retardantes de chama convencionais utilizados na MRR. Foram então produzidos seis novos protótipos, tendo sido alterado o tipo de agente expensor, e suporte têxtil utilizado, assim como a formulação da camada adesiva do protótipo 3 pelos motivos anteriormente referidos. As diferenças entre cada protótipo, assim como a designação de cada um, encontram-se representados na seguinte Figura 4.10.

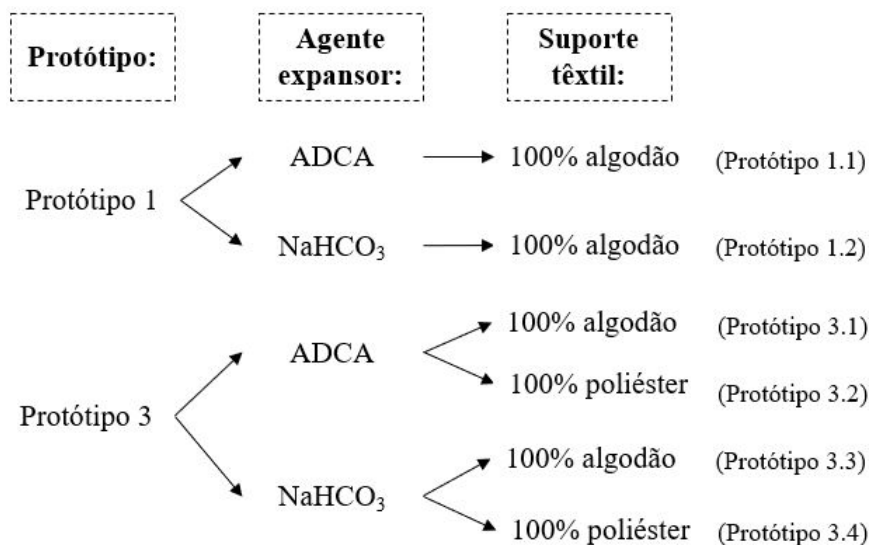


Figura 4.10: Esquema representativo das diferenças entre os novos protótipos.

Antes de iniciar o recobrimento e produção dos novos protótipos no equipamento piloto, foi necessário testar o $NaHCO_3$ como agente expensor, de forma a averiguar quais as condições (tempo e temperatura) necessárias da estufa para que o artigo expandisse o suficiente. Concluiu-se que estas eram as mesmas que para a ADCA o que, caso se fosse a dar a substituição futura do agente expensor utilizado a nível industrial, era uma mais valia em termos de adaptação das condições do processo. Para além disso, foram realizados ensaios de forma a quantificar a capacidade de expansão de cada agente utilizado, tendo a ADCA obtido resultados ligeiramente melhores, isto é, expandiu ligeiramente mais em

comparação com o $NaHCO_3$. Os detalhes dos ensaios realizados neste sentido encontram-se no Anexo D.4.

4.4 Caracterização dos novos protótipos

O peso e a espessura de cada novo protótipo encontram-se em Apêndice, na Tabela D.2. Existe uma variação máxima de peso, entre protótipos, de cerca de 11%, e uma variação máxima de espessura de cerca de 7%, com exceção do protótipo 1.1, o qual tem uma variação máxima de espessura em relação aos restantes protótipos de cerca de 20%. Isto aconteceu devido a problemas técnicos que se verificaram durante a produção deste artigo, relacionados com o equipamento de recobrimento piloto.

Analisando os novos protótipos, foi possível notar o aparecimento de pequenas microporosidades nos protótipos 1.2, 3.3 e 3.4, o que pode resultar numa perda do gravado e espessura do artigo ao longo do tempo. O fator em comum nestes protótipos é o uso de $NaHCO_3$. É possível que as bolhas de gás libertadas durante a reação deste químico e, consequentemente, durante a expansão do artigo, não consigam ficar retidas no seu interior ao longo do tempo, o que apresenta um problema da aplicação deste composto como agente expensor. Esta problemática apresentada foi visível em maior grau no protótipo 1.2, o que poderia apontar para uma possível interação entre os retardantes de chama utilizados e o agente expensor $NaHCO_3$. Uma outra possível justificação para o aparecimento destas microporosidades poderia ser o facto de que a temperatura utilizada para a expansão deste composto, 200 °C, é superior à temperatura a que se dá o pico de libertação de gases segundo a ficha técnica do produto, 170 °C. Assim, a libertação de gases poderia estar a dar-se muito rápido, impedindo que estes ficassem retidos na 2^a camada do artigo, passando para a camada *top*.

Foi também possível verificar uma tonalidade ligeiramente mais escura naqueles que utilizam ADCA como agente expensor, em comparação com os restantes. Este resultado deve-se ao facto de a ADCA se apresentar como um pó amarelo, em comparação com o $NaHCO_3$, o qual vem em formato de pó branco. Esta diferença na cor dos compostos reflete-se numa 2^a camada com uma tonalidade mais amarelada no caso dos protótipos que utilizam a ADCA como agente expensor, por sua vez, alterando muito ligeiramente a camada superficial destes artigos e a sua tonalidade.

De seguida, foram feitos ensaios à resistência mecânica dos novos protótipos, de forma a poder avaliar o efeito que a alteração do agente expensor ou suporte têxtil têm nas mesmas. Os resultados obtidos encontram-se, em detalhe, na Tabela D.5 do Anexo D. Os valores obtidos nos ensaios de tração, alongamento, rasgamento e adesão encontram-se graficamente representados nas seguintes Figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14, de forma a que seja mais fácil a comparação.

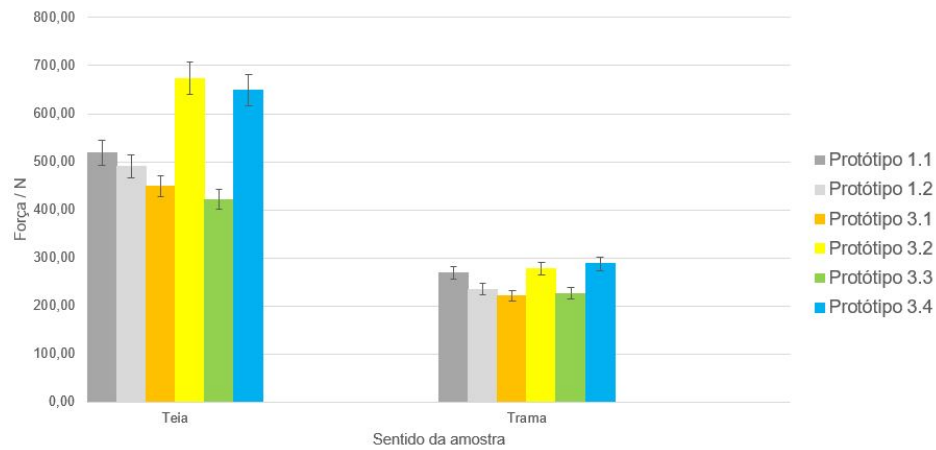


Figura 4.11: Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de tração dos novos protótipos.

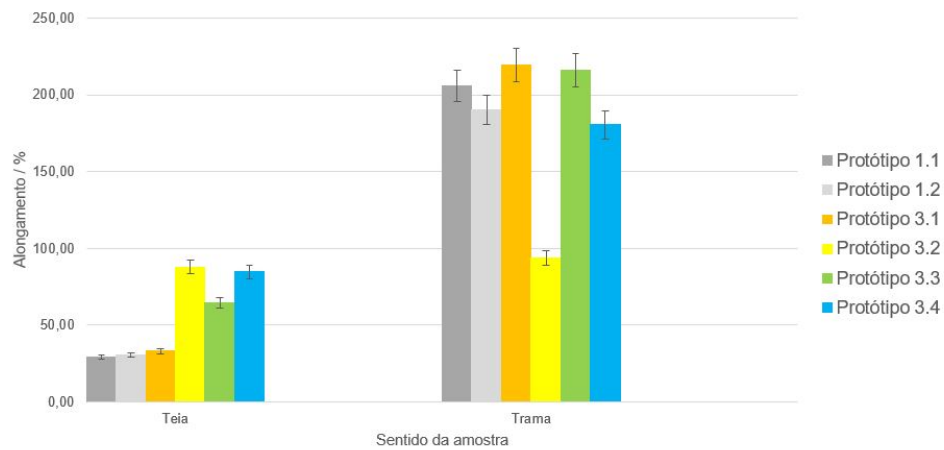


Figura 4.12: Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de alongamento à rotura dos novos protótipos.

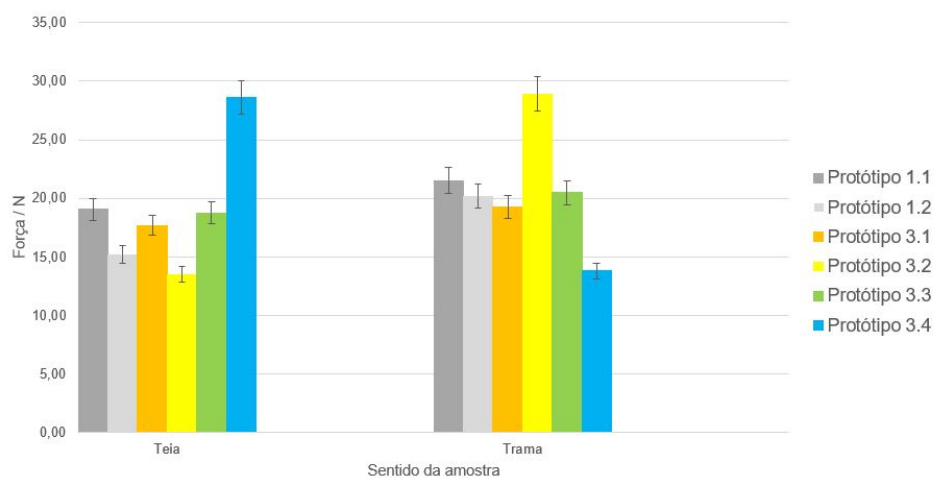


Figura 4.13: Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de resistência ao rasgamento dos novos protótipos.

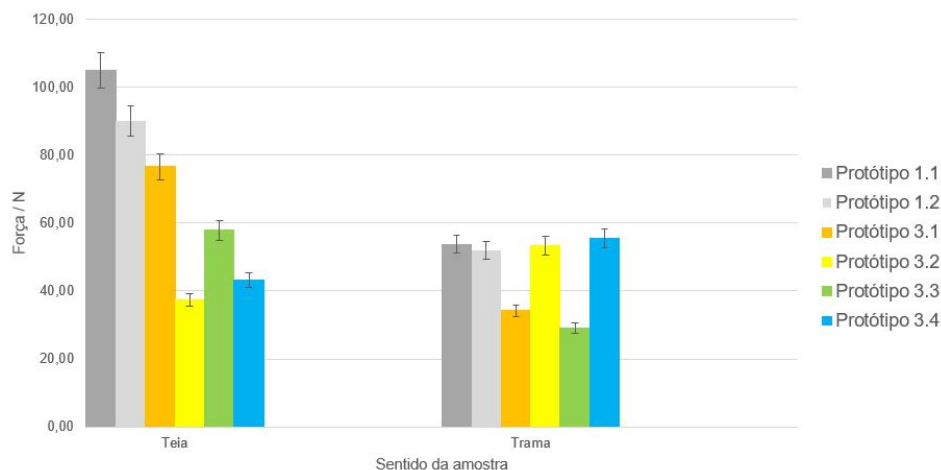


Figura 4.14: Representação gráfica dos valores obtidos para o ensaio de adesão do revestimento dos novos protótipos.

Observando as figuras acima, é possível comparar os pares de protótipos 1.1 e 1.2, 3.1 e 3.3, e 3.2 e 3.4, entre os quais a única diferença é o agente expansor utilizado. Observando os resultados obtidos, no entanto, não é possível observar nenhuma tendência. Uma vez que os protótipos 1.1 e 1.2 diferem significativamente na espessura atingida, cerca de 18%, não será feita uma comparação entre os resultados obtidos por estes dois protótipos. No entanto, observando os resultados obtidos pelos outros pares de protótipos 3.1 e 3.3, e 3.2 e 3.4, são observadas pequenas diferenças entre os resultados obtidos, com algumas diferenças significativas no caso dos ensaios de resistência ao rasgamento, mas ainda assim, inconclusivas. Assim, não foi possível observar uma tendência geral que confirme o pressuposto mencionado anteriormente de que os protótipos com $NaHCO_3$ como agente expansor, fossem obter melhores valores de resistência mecânica.

Quanto ao uso do suporte constituído por 100% poliéster, é possível comparar os protótipos 3.1 e 3.2, e 3.3 e 3.4, os quais diferem, entre eles, apenas no tipo de suporte utilizado. Observando os resultados dos ensaios, verifica-se que os protótipos que contêm o novo suporte obtiveram melhores valores no ensaio de resistência à tração e alongamento à rotura no sentido da teia. Em relação à resistência ao rasgamento, e à adesão do acabamento, não é possível observar uma tendência, no entanto, apesar de alguns dos valores obtidos nestes ensaios serem baixos, não se considera que os valores obtidos coloquem em causa a sua utilização como estofos. Assim, o suporte constituído por poliéster aparenta ter uma resistência ligeiramente melhor em relação ao suporte de algodão.

Por fim, ainda com o objetivo de analisar as diferenças obtidas entre cada agente expansor, e perceber a origem das microporosidades existentes na superfície dos protótipos que continham $NaHCO_3$ como agente expansor, foram analisados os protótipos 3.2 e 3.4 utilizando SEM. Algumas das imagens obtidas encontram-se nas seguintes Figuras 4.15, 4.16 e 4.17.

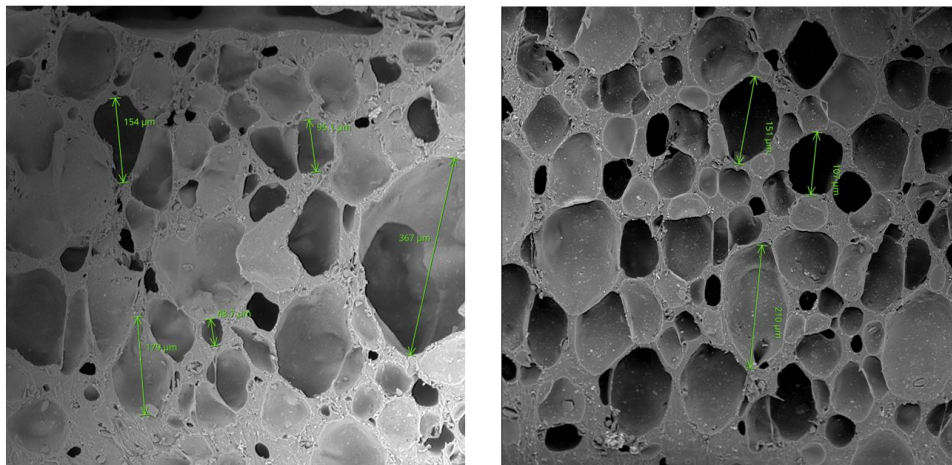


Figura 4.15: Estrutura celular formada com uso de ADCA (à esquerda) (ampliação de 320x), e $NaHCO_3$ (à direita) (ampliação de 340x).

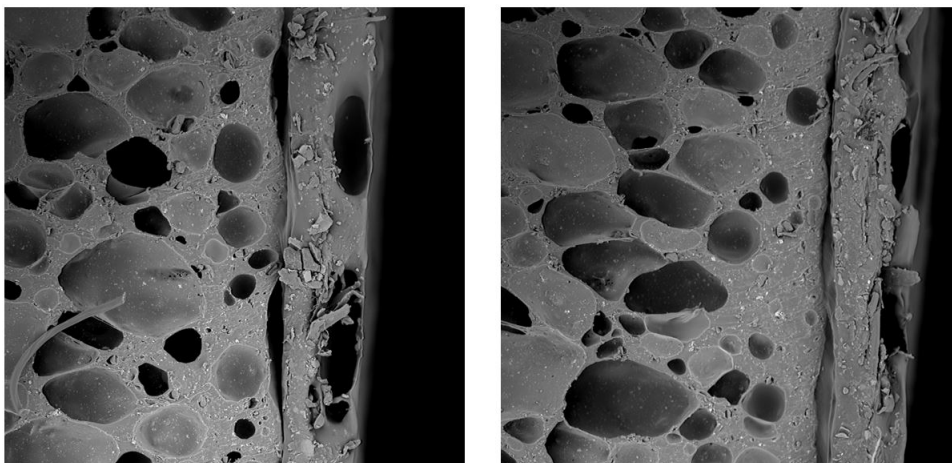


Figura 4.16: Fronteira entre 2ª camada e camada *top* formada no protótipo 3.4. À esquerda: células de gás da camada *top* abertas (ampliação 340x). À direita: células de gás contidas na camada *top* (ampliação 320x).

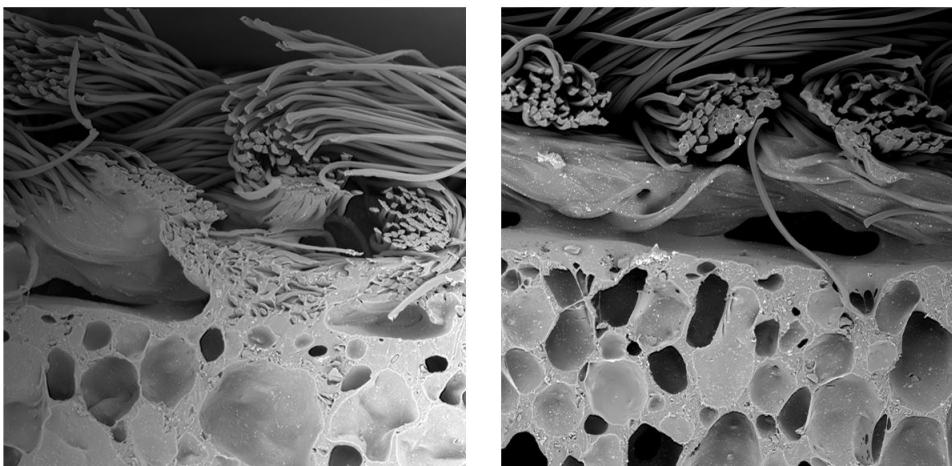


Figura 4.17: Adesão da 2ª camada ao suporte com o uso de ADCA (à direita) (ampliação 320x), e com o uso de $NaHCO_3$ (à esquerda) (ampliação 340x), como agente expensor.

Observando a Figura 4.15 é possível verificar que a estrutura celular formada com a ADCA é mais heterogênea, com poros ligeiramente maiores e volumosos, quando comparada com a estrutura celular formada com $NaHCO_3$, a qual forma poros de tamanho mais pequeno e homogêneo. Também, observando a Figura 4.16 é possível testemunhar a presença de algumas bolhas de gás retidas na camada *top* (à esquerda), mas também a presença de irregularidades nesta mesma camada, provocadas pelo rebentamento destas bolhas à superfície, dando origem às micro-porosidades observadas anteriormente nos protótipos que continham $NaHCO_3$. É provável que parte dos gases formados durante a reação do $NaHCO_3$ escapem até à superfície do artigo, não ficando retidos na 2ª camada, dando assim origem a este fenómeno.

Por fim, analisando a Figura 4.17, é possível observar a fronteira entre a 2ª camada e o suporte têxtil utilizado, utilizando cada um dos dois agentes expansores. Não se notam diferenças significativas entre as duas imagens, concluindo assim que o tipo de agente expensor não deverá influenciar a adesão da 2ª camada à camada adesiva e, consequentemente, ao suporte.

4.5 Ensaio de libertação total de calor ao abrigo da norma EN 45545

Uma vez que foram enfrentados alguns problemas com a utilização do novo agente expensor $NaHCO_3$, como foi o caso da perda do gravado, julgou-se melhor enviar então para análise segundo a ISO 5660-1, os protótipos 3.1 e 3.2, os quais utilizam ADCA como agente expensor e diferem apenas no tipo de suporte têxtil utilizado. Estas análises foram feitas pelo próprio fornecedor do composto supressor de fumo utilizado. Os resultados obtidos encontram-se na seguinte Tabela 4.1, assim como os resultados obtidos para este ensaio do artigo convencional e do protótipo 1, desenvolvido no seguimento do estágio anterior.

Tabela 4.1: Resultados obtidos no ensaio segundo a norma ISO 5660-1 dos protótipos 1, 3.1 e 3.2, assim como do artigo convencional.

	Artigo convencional	Protótipo 1	Protótipo 3.1	Protótipo 3.2
MARHE (kW/m^2)	69,8	60,5	56,5	72,3
Produção de fumo (m^2)	3,61	3,07	2,74	4,05

Não se encontram no presente relatório os resultados dos ensaios de medição da densidade de fumo emitido, segundo a ISO 5669-2, uma vez que não foi possível, até à data, realizar este ensaio.

Assim, analisando os resultados obtidos, verifica-se que o protótipo 3.1 foi o que atingiu melhores resultados, tendo sido possível obter uma melhoria no parâmetro MARHE em relação ao protótipo 1. Ainda assim, este protótipo não cumpre com o limite de 50

kW/m^2 definido pela norma EN 45545, pelo que não poderá ser utilizado em estofos de veículos ferroviários. No que toca à produção de fumo durante o ensaio, é possível verificar uma melhoria substancial do protótipo 3.1 em comparação com os restantes. Este não é um parâmetro contabilizado para o cumprimento da norma EN 45545, mas permite ter uma ideia da quantidade de fumo libertado pelo artigo, o que poderá ser indicativo de um melhor resultado no segundo ensaio que o artigo desenvolvido deverá cumprir, o ensaio segundo a ISO 5669-2.

O valor ligeiramente mais baixo de produção de fumo obtido pelo protótipo 3.1 poderá estar relacionado com o facto de este protótipo não utilizar ATO na sua constituição. O ATO, uma vez que atua em grande parte na fase gasosa, acaba por retardar o avanço da combustão, tendo como consequência a irradiação prolongada do artigo e consequente libertação de fumo durante mais tempo.

Por fim, é possível verificar uma grande diferença nos valores obtidos pelos protótipos 3.1 e 3.2 em ambos parâmetros, indicativo de que o suporte têxtil constituído por 100% algodão será o mais adequado para a aplicação em causa, quando comparado com um suporte têxtil em poliéster. Estes resultados poderão ser indicativos da forte influência que o tratamento químico de retardância à chama após a manufactura do têxtil tem, conferindo-lhe uma maior resistência ao fogo.

4.6 Avaliação económica

Por fim, foi feita uma análise económica de forma a avaliar a diferença entre o protótipo 3 e o artigo convencional, no que toca aos seus custos de fabrico. O protótipo 3 revelou-se 21,1% mais caro, no que toca à sua produção, em relação ao artigo convencional. Este é um valor considerado aceitável, uma vez que o artigo a desenvolver se destina a um mercado mais pequeno e bastante especializado, disposto a pagar mais.

Foi também feita uma comparação entre o protótipo 3 utilizando ADCA, e o mesmo protótipo utilizando $NaHCO_3$ como agente expansor, de forma a averiguar se a utilização deste último composto como alternativa à ADCA implicaria um custo superior. A diferença verificada é um aumento nos custos de fabrico de apenas 0,31%, com o uso de $NaHCO_3$, diferença muito pouco significativa. Assim, caso se procedesse à substituição da ADCA pelo $NaHCO_3$, o aumento do custo de fabrico do artigo não deveria ser um problema.

Capítulo 5

Conclusões

O presente projeto teve como principal objetivo o desenvolvimento e otimização de um artigo em couro artificial de PVC para estofos de comboios tendo, para tal, que cumprir com a legislação existente na União Europeia referente às partes componentes de um comboio, a norma EN 45545. No que toca aos estofos utilizados no interior de um comboio, é importante que estes sejam dotados de uma boa resistência ao fogo e baixa libertação de fumo. Este é um equilíbrio difícil de atingir e que exigiu o desenvolvimento de vários protótipos de artigos, e utilização de diferentes compostos com características retardantes de chama e supressoras de fumo. Para além disso, trabalhou-se também no sentido de substituir totalmente a utilização de compostos sinalizados como potencialmente carcinogénicos, como é o caso do trióxido de antimónio (ATO) e da azodicarbonamida (ADCA).

Foram realizados ensaios para avaliar a resistência mecânica dos vários protótipos, sendo possível concluir, na generalidade, que um aumento da quantidade de carga utilizada traduz-se num artigo mais "duro" e menos flexível, o que resulta num aumento da resistência à tração, mas também numa diminuição da resistência à flexão do artigo. Este aumento de carga verificou-se necessário para que fosse possível atingir o desempenho do artigo necessário no que toca à resistência ao fogo, uma vez que são as cargas utilizadas que lhe conferem características supressoras de fumo. Ainda assim, os resultados obtidos nos ensaios à resistência mecânica e ao acabamento, permitiram concluir que todos os protótipos produzidos poderiam ter aplicação como estofos, tendo resistência para tal.

De forma a perceber as diferenças no que toca à combustão dos vários protótipos e à sua libertação de fumo, foram feitos ensaios de combustão preliminares, os quais se revelaram de difícil avaliação e diferenciação entre protótipos, devido ao seu carácter subjetivo (resultados com base na observação apenas). O protótipo 3 foi selecionado para posterior desenvolvimento e otimização, sendo este, também, o único protótipo totalmente isento da utilização de ATO. Assim, e de forma a desenvolver um artigo o menos prejudicial para a saúde possível, foi testado um novo agente expansor ($NaHCO_3$) como alternativa ao uso de ADCA. Para além disso, foi também testado um novo suporte têxtil em poliéster. Foram produzidos novos protótipos, e foram realizados ensaios à sua resistência mecânica e ao acabamento. Obtiveram-se ligeiras melhorias na resistência à tração para os protótipos utilizando o suporte têxtil em poliéster, não sendo possível observar uma tendência nítida no resto dos ensaios.

Quanto ao uso do novo agente expansor, não foi possível observar uma tendência nas diferenças dos resultados dos ensaios mecânicos entre os protótipos que utilizavam

ADCA ou este novo agente expensor. Quando foi feito o recobrimento na máquina piloto concluiu-se que, para atingir a espessura do artigo necessária, as condições de tempo e temperatura na estufa utilizadas para o novo agente expensor eram as mesmas que para a ADCA, o que pode ser uma vantagem do ponto de vista de adaptação do processo. No entanto, observou-se o aparecimento de microporosidades na superfície dos protótipos que continham o novo agente expensor, pelo que estes não foram considerados para análise. Assim, foram enviados para análise segundo a ISO 5660-1, medição da libertação total de calor, dois protótipos contendo ADCA e com os dois tipos de suporte têxtil testados. Concluiu-se que o suporte têxtil constituído por 100% algodão permite a obtenção de melhores resultados neste ensaio, em comparação com o suporte têxtil em poliéster.

Por fim, os resultados obtidos para a libertação total de calor segundo a norma ISO 5660-1 não permitiram obter um valor abaixo do limite estipulado para este ensaio, sendo que nenhum dos dois protótipos enviados cumpre então com a legislação EN 45545. Ainda assim, foi possível obter melhores resultados em relação aos protótipos enviados no seguimento do estágio anterior para análise, tanto no parâmetro MARHE como na produção de fumo, sendo que este último resultado poderá ser um indicativo de melhor desempenho do novo protótipo 3.1 no ensaio segundo a norma ISO 5669-2, medição da densidade de fumo.

Capítulo 6

Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo deste projeto era o desenvolvimento de um couro artificial em PVC, aplicável a estofos de veículos ferroviários, que cumprisse com a legislação em vigor, e a sua caracterização quanto a ensaios de resistência mecânica, de acabamento, e resistência ao fogo. Este objetivo foi cumprido de forma parcial, tendo sido desenvolvido um artigo que pode ser utilizado em estofos, mas o qual não cumpre com o limite estabelecido pela norma EN 45545 para o ensaio ISO 5660-1. Ainda assim, foi possível obter uma melhoria nos valores obtidos neste ensaio quando comparados ao melhor protótipo desenvolvido no seguimento do estágio anterior.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

O presente projeto teve também como objetivo secundário, a substituição de compostos que poderão vir a constar do Anexo XIV do regulamento REACH, Lista de Autorização, o ATO e a ADCA. Este objetivo foi atingido, tendo sido encontrada uma alternativa ao ATO, e uma alternativa para a ADCA, embora esta última apresente ainda algumas limitações, como é o caso do aparecimento de microporosidades na superfície do artigo.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

O facto de que os ensaios ao abrigo da norma EN 45545 são realizados por um laboratório externo revelou-se uma limitação, uma vez que foi feita a seleção de um protótipo com base apenas nos resultados dos ensaios de combustão preliminares, os quais são de carácter subjetivo. Caso, no futuro, fosse possível a realização destes ensaios sem qualquer limitação, seria interessante a aplicação da metodologia de *design* experimental, a qual permitiria um estudo aprofundado do nível de interação entre os vários componentes de uma formulação, e a sua influência na resistência do artigo ao fogo, assim como seria possível estudar a influência e impacto de cada composto retardante de chama e supressor de fumo testado.

Para além disso, e uma vez que não foi possível observar nenhuma tendência evidente no que toca aos resultados dos ensaios mecânicos realizados para os novos protótipos, desenvolvidos utilizando os dois tipos de agente expansor, seria interessante a repetição des-

tes ensaios tendo em conta o local do artigo de onde eram retiradas as amostras (início, meio ou fim). Assim, seria também possível perceber se existe alguma relação entre os resultados obtidos nestes ensaios, e o local do artigo de onde são retiradas as amostras.

Por fim, e de forma a conseguir elaborar um artigo que cumpra com a norma EN 45545 na totalidade, será interessante aumentar a quantidade de compostos retardantes de chama e supressores de fumo que foram utilizados no protótipo enviado para análise, e verificar se é possível obter melhorias.

6.4 Apreciação final

O projeto desenvolvido permitiu à Monteiro, Ribas - Revestimentos S.A o avanço no desenvolvimento de um novo produto, destinado a um mercado pequeno e diferenciado, e aumentar assim a sua diversidade de oferta. Para além disso, foi feita uma prospeção de mercado no que toca a alternativas substituintes de compostos potencialmente carcinogénicos, como é o caso do trióxido de antimónio, ou sinalizados como SVHC (*Substance of Very High Concern*) pelo regulamento REACH, como é o caso da azodicarbonamida, o que se revela benéfico para a empresa, permitindo o avanço na procura de soluções mais seguras de utilização, tanto para os seus colaboradores como para o cliente final.

Este projeto permitiu-me, também, a nível pessoal, o meu primeiro contacto com o mundo empresarial, e o desenvolvimento do meu sentido de espírito crítico, proatividade e responsabilidade. Resta-me, uma vez mais, agradecer à Monteiro, Ribas - Revestimentos S.A e a todos os seus colaboradores pela oportunidade dada.

Bibliografia

- [1] What is Rail Transport? Definition of Rail Transport, Rail Transport Meaning - The Economic Times. <https://economictimes.indiatimes.com/definition/rail-transport>. Acedido a 8 de outubro de 2019.
- [2] What you need to know about the EN45545-2 requirement for trains. <https://www.antala.uk/fire-testing-of-materials-and-components-for-trains-en45545-2/>. Acedido a 8 de outubro de 2019.
- [3] Dennis Price, Geoffrey Anthony, and Peter Carty. *Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation*. Woodhead Publishing Ltd, 2001.
- [4] Ling Yang and Yongyi Wang. *Smoke suppressant and flame retardant properties of PVC/zinc hydroxystannate composites*, volume 512-515. Advanced Materials Research, 2012.
- [5] Tiago Maria Pereira Leite. Estudo de alteração de cor na produção de revestimentos vinílicos - dissertação de mestrado. *FEUP*, 2018.
- [6] RIBAS Grupo MONTEIRO. Guia de Acolhimento, 2011.
- [7] About - Monteiro Fabrics. <http://www.monteirofabrics.com/en/about/>. Acedido a 1 de outubro de 2019.
- [8] PlasticsEurope Market Research Group. Plastics -The facts 2018. *Plastics Europe*, pages 1–57, 2018.
- [9] Polyvinyl chloride: PlasticsEurope. <https://www.plasticseurope.org/en/about-plastics/what-are-plastics/large-family/polyvinyl-chloride>. Acedido a 2 de outubro de 2019.
- [10] Plastics Additives. <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/additives/default.aspx{#}guide>. Acedido a 2 de outubro de 2019.
- [11] Polyvinyl Chloride PVC. <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/PVC.aspx{#}CoatedFabrics>. Acedido a 2 de outubro de 2019.
- [12] About PVC - VinylPlus. <https://vinylplus.eu/About-VinylPlus/about-pvc>. Acedido a 2 de outubro de 2019.
- [13] Patrícia Caetano Silva. Desenvolvimento de um couro artificial em PVC para aplicação em estofos de veículos ferroviários. *ISEP*, (1151203), 2019.

- [14] Sofia Sousa. Desenvolvimento de revestimento biodegradável para estofos *Contract. Instituto Politécnico do Porto*, 2018.
- [15] Innes Jim Innes, Ann. 27 - *Flame Retardants A2 - Kutz, Myer*. Elsevier, 2011.
- [16] Gibson A. G Mouritz, A. P. *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, volume 53. 2013.
- [17] BRASKEM. Boletim técnico 01 - efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de pvc. pages 1–8.
- [18] L Jianjun, O Yuxiang, and S Press. *Theory of Flame Retardation of Polymeric Materials*. De Gruyter, 2019.
- [19] Heiko Tebbe. Agenda. 2018.
- [20] S. Boryniec and W. Przygocki. Polymer combustion processes. 3. Flame retardants for polymeric materials. *Progress in Rubber and Plastics Technology*, 17(1):59–80, 2001.
- [21] Draft US report recommends adding antimony trioxide to carcinogen list | Chemical Watch. <https://chemicalwatch.com/62844/draft-us-report-recommends-adding-antimony-trioxide-to-cacinogen-list>. Acedido a 15 de outubro de 2019.
- [22] In the News | Chemical Watch. <https://chemicalwatch.com/63839/in-the-news>. Acedido a 22 de janeiro de 2020.
- [23] Peter W. Dufton. *Flame Retardants for Plastics: Market Report*. 2003.
- [24] David H. Paul. Flame retardants and smoke suppressants for flexible vinyl compounds. *Journal of Vinyl Technology*, 15(3):153–158, 1993.
- [25] Jianzhong Xu, Chunyan Zhang, Hongqiang Qu, and Chunming Tian. Zinc hydroxystannate and zinc stannate as flame-retardant agents for flexible poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 98(3):1469–1475, 2005.
- [26] L. A. Hollingbery and T. R. Hull. The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite - A review. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12):2213–2225, 2010.
- [27] LKAB. UltraCarb Technical Sheet.
- [28] Railway | CREPIM. <https://www.crepim.com/fire-testing/railway>. Acedido a 8 de outubro de 2019.
- [29] Rail system: interoperability | Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. https://ec.europa.eu/growth/single-market/european-standards/harmonised-standards/interoperability-rail-system{__}en. Acedido a 8 de outubro de 2019.
- [30] Rubber- or plastics-coated fabrics - determination of tensile strength and elongation at break. Standard, International Organization for Standardization, Geneva, CH, 2000.

- [31] Rubber- or plastics-coated fabrics – determination of tear resistance – part 1: Constant rate of tear methods. Standard, International Organization for Standardization, Geneva, CH, 2016.
- [32] Rubber- or plastics-coated fabrics - determination of coating adhesion. Standard, International Organization for Standardization, Geneva, CH, 2017.
- [33] Leather – determination of flex resistance – part 1: Flexometer method. Standard, International Organization for Standardization, Geneva, CH, 2017.
- [34] Flammability of materials used in the occupant compartments of motor vehicles. Standard, Federal Motor Vehicles Safety Standard (FMVSS) 302, Geneva, CH, 1991.
- [35] Rubber- or plastics-coated fabrics – determination of abrasion resistance – part 2: Martindale abrader. Standard, International Organization for Standardization, Geneva, CH, 2003.
- [36] Textiles – tests for colour fastness – part x12: Colour fastness to rubbing. Standard, International Organization for Standardization, Geneva, CH, 2016.
- [37] Materials Technology Limited. <http://www.drb-mattech.co.uk/uvbluewool.html>. Acedido a 4 de novembro de 2019.
- [38] T. Richard Hull. Challenges in fire testing: Reaction to fire tests and assessment of fire toxicity. *Advances in Fire Retardant Materials*, pages 255–290, 2008.
- [39] C. Dewaghe, C. Y. Lew, M. Claes, S. A. Belgium, and P. Dubois. *Fire-retardant applications of polymer-carbon nanotubes composites: Improved barrier effect and synergism*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [40] Cone Calorimeter | NIST. <https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/cone-calorimeter>. Acedido a 9 de outubro de 2019.
- [41] ISO 5659-2:2017(en), Plastics — Smoke generation — Part 2: Determination of optical density by a single-chamber test. <https://www.iso.org/obp/ui/{#}iso:std:iso:5659:-2:ed-4:v1:en>. Acedido a 9 de outubro de 2019.
- [42] ISO 5659-2 Smoke production. <https://www.sp.se/en/index/services/firetest{ }building/firetest{ }building/ISO{ }5659{ }2/Sidor/default.aspx>. Acedido a 9 de outubro de 2019.
- [43] Jie Yu, Lushi Sun, Chuan Ma, Yu Qiao, and Hong Yao. Thermal degradation of pvc: A review. *Waste Management*, 48, 12 2015.
- [44] Plasticisers - Information Center. <https://www.plasticisers.org/plasticisers/>. Acedido a 3 de outubro de 2019.
- [45] J. Crespo, L. Sanchez-Nacher, F. Parres, and J. López. Mechanical and morphological characterization of pvc plastisol composites with almond husk fillers. *Polymer Composites*, 28:71 – 77, 02 2007.

- [46] Rigid Plastic vs. Flexible Plastic - PVC and uPVC. <https://www.mkmplastics.com/blog/rigid-plastic-vs-flexible-plastic/>. Acedido a 5 de outubro de 2019.
- [47] Allen D. Godwin. Plasticisers. *Applied Plastics Engineering Handbook*, pages 487–501, 2011.
- [48] B.I. Chaudhary, C.L. Liotta, J.M. Cogen, and M. Gilbert. Plasticized PVC. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, (December 2015):1–6, 2016.
- [49] HallStar. The Function and Selection of Ester Plasticizers. page 26, 2010.
- [50] W. V. Titow, I. D. Hounsham, and W. V. Titow. Fillers in PVC. *PVC Technology*, pages 215–254, 1984.
- [51] Erwin Baur, Tim A Osswald, and Natalie Rudolph. Additives, Fillers, and Fibers. In *Plastics Handbook*, pages 579–624. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, dec 2018.
- [52] Aastha S. Dutta. *Polyurethane Foam Chemistry*. Elsevier Inc., 2018.
- [53] ECHA European Chemicals Agency. Support document for identification of diazene-1,2-dicarboxamide. December 2012.
- [54] Trade groups call for exclusion of ADCA from REACH authorisation | Chemical Watch. <https://chemicalwatch.com/78407/trade-groups-call-for-exclusion-of-adca-from-reach-authorisation>, url-date = 2020-01-08, note = Acedido a 27 de dezembro de 2019.
- [55] Autorização | ECHA. <https://echa.europa.eu/pt/substances-of-very-high-concern-identification-explained>. Acedido a 22 de janeiro de 2020.
- [56] Bruce Muller. *Colorants for Thermoplastic Polymers*. Elsevier, 2011.
- [57] Subhash S. Lele. Pigments for PVC applications. *Journal of Vinyl Technology*, 6(2):77–81, 1984.
- [58] Plastic Additives. <https://polymerdatabase.com/Additives/PolymerAdditives.html>. Acedido a 14 de outubro de 2019.
- [59] Lubricants / Waxes - Polymer Additives Selection - SpecialChem. <https://polymer-additives.specialchem.com/product-categories/additives-lubricants-waxes>. Acedido a 14 de outubro de 2019.
- [60] B. A.L. Östman and L. D. Tsantaridis. Smoke production in the cone calorimeter and the room fire test. *Fire Safety Journal*, 17(1):27–43, 1991.

Apêndice A

Aditivos utilizados nas formulações de PVC

Existe uma grande quantidade de aditivos que são usados na formulação de uma pasta de PVC, podendo estes chegar a constituir até 70% da formulação [43]. A escolha dos aditivos a utilizar é feita em função da aplicação final que a pasta de PVC irá ter. No entanto, existem aditivos que são geralmente utilizados e podem facilmente ser encontrados na grande maioria das formulações existentes. De seguida serão explicados com maior detalhe alguns dos aditivos mais utilizados:

- **Plastificantes**

Cerca de 86% de todos os plastificantes fabricados na Europa são utilizados em produtos de PVC flexível. Os plastificantes são usualmente substâncias incolores e inodoras, líquidas e de origem orgânica. São utilizadas para tornar as aplicações de PVC mais flexíveis, reduzindo a sua dureza e baixando a sua temperatura de transição vítrea. Funcionam como um solvente e são a classe de aditivos mais utilizadas em aplicações de PVC, constituindo entre 40 a 90 partes por 100g de resina de PVC (*phr*) do peso da formulação [44, 17, 45]. Os plastificantes são os aditivos responsáveis pela distinção entre PVC rígido e flexível, sendo que estes são apenas utilizados na segunda classe referida [46].

A ação do plastificante consiste em reduzir a força das ligações Van der Waals entre as moléculas do polímero, que de outra forma são fortes o suficiente para conferir ao PVC uma alta rigidez. A redução da atração intermolecular tem como consequência o aumento da flexibilidade da cadeia polimérica. Um plastificante é feito fazendo reagir um álcool com um ácido, e é composto por uma parte polar e apolar. A parte polar é responsável pela ligação física reversível ao polímero, e a parte apolar da molécula é a responsável pela criação de espaço livre entre as moléculas da matriz, concebendo assim as características desejadas. Apesar de o PVC ser um composto pouco inflamável, a adição de plastificante aumenta a sua inflamabilidade [47, 48].

Os plastificantes geralmente utilizados têm como base ftalatos, e caracterizam-se pela sua boa relação qualidade/preço e desempenho, sendo adequados à maioria das aplicações em PVC flexível. Estes plastificantes, no entanto, aumentam a inflamabilidade do polímero, pelo que são utilizados como alternativa plastificantes de base fosfatada, os quais são mais caros, mas com capacidade retardante de chama. Estes compostos, caso contenham um grupo arilo, podem fazer aumentar a libertação de

fumo do artigo quando este sofre combustão, pelo que é recomendada a utilização simultânea de um composto supressor de fumo. Pode também ser utilizada uma mistura de ambos os tipos de plastificantes de forma a reduzir os custos do artigo [47, 49].

- **Cargas**

As cargas utilizadas nas formulações de PVC podem ter variadas funções, tais como o aumento de volume da pasta de PVC, o aumento da resistência física e durabilidade do material, aumento da resistência de impacto, assim como neutralizam os produtos resultantes da degradação do PVC. Podem ainda ser utilizadas para dar cor, opacidade e condutividade ao material. Tradicionalmente, as cargas utilizadas são de baixo custo e o tamanho das partículas é grande, embora cargas com tamanho de partículas mais pequenas possam também ser utilizadas. Contribuindo bastante para o peso do produto final, a principal função das cargas é a redução de custos, uma vez que o seu preço é mais baixo comparativamente aos outros constituintes das formulações, baixando assim o custo da formulação por peso. Normalmente, cargas que permitem alterar mais propriedades para além do volume/custo tendem a ser mais caras.

As substâncias normalmente utilizadas como cargas são minerais naturalmente presentes na natureza, tais como silicatos e carbonatos, que são quimicamente inertes. O facto de serem compostos inorgânicos contribui para a diminuição da inflamabilidade do composto, uma vez que dilui a quantidade de combustível orgânico, e portanto inflamável, presente. Atualmente, a carga mais utilizada no processamento do PVC é o carbonato de cálcio, o que se deve à boa relação custo/desempenho que este apresenta. Este material é reconhecido pela sua baixa absorção de plastificante, alta resistência térmica, cor, baixa dureza, e pureza. As cargas podem constituir entre 10 a 60 *phr* de uma formulação de PVC flexível [50, 51].

- **Estabilizantes**

Durante o seu processamento e tempo de vida, os plásticos estão expostos a uma variada quantidade de condições e influências externas, o que pode levar à sua degradação através de processos termo-mecânicos, termo-oxidativos e foto-oxidativos. Para evitar ou retardar esta degradação são utilizados estabilizantes na sua formulação, permitindo que os plásticos mantenham as suas características originais durante mais tempo. Os antioxidantes são a classe de estabilizantes mais utilizada e têm como objetivo evitar o desgaste provocado pelo calor, radiação e sobrecargas físicas. São também utilizados estabilizantes UV para impedir reações iniciadas pela exposição a luz ultravioleta; termoestabilizantes para impedir a degradação pelo calor durante o processamento; e estabilizantes de espuma para impedir que esta, uma vez formada, colapse [51].

- **Agentes expansores**

Um agente expensor é uma substância que ajuda na criação de uma estrutura celular durante a fase de endurecimento do polímero, podendo ser classificados com base no seu modo de ação: físicos ou químicos. Para além disso, caso o seu modo de ação seja químico, estes podem ser endotérmicos ou exotérmicos. Agentes endotérmicos criam uma espuma cujo tamanho das células é mais pequeno e homogêneo, o que resulta em melhor aparência e propriedades mecânicas. No caso de agentes exotérmicos, o tamanho das células é maior uma vez que é libertada maior quantidade de gás [52].

Na indústria de materiais derivados de PVC, a azodicarbonamida (ADCA) é um dos agentes expansores mais utilizados. Este composto é, no entanto, categorizado como substância alergénica e perigosa a nível respiratório, tendo sido classificada como Substância de Elevada Preocupação (SVHC) pela Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA) em 2012. Outros exemplos de substâncias com a mesma classificação incluem o cádmio, arsénio e crómio. Também, em fevereiro de 2019, a ECHA elaborou um regulamento para incluir a ADCA no Anexo XIV, chamado Lista de Autorização do regulamento REACH, o qual é responsável pelo registo, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas. Este regulamento não chegou a ser aprovado, após um pedido assinado por várias indústrias, devido à falta de alternativas existentes no mercado. Assim, é urgente a busca de soluções alternativas ao uso da ADCA. Caso esta substância passe a constar no Anexo XIV do regulamento REACH, será necessária uma autorização especial para o seu uso, por parte de cada indústria [53, 54, 55].

• Pigmentos

Os pigmentos são partículas sólidas finas que se encontram dispersas na resina e são responsáveis pela cor do material. Normalmente são de natureza inorgânica, uma vez que estas dispersam muito melhor na resina em comparação com pigmentos orgânicos, e conferem ao material a cor correspondente ao comprimento de onda que refletem - cor complementar, absorvendo todos os outros comprimentos de onda. Ainda assim, uma vez que é difícil a sua dispersão diretamente nas pastas, estes são muitas vezes utilizados sob a forma de masterbatch, isto é, vêm já dispersos numa substância plastificante ou ligante, facilitando a sua posterior homogeneização [56, 57]. Diferentes pigmentos possuem diferentes características, as quais devem ser tidas em conta para a sua utilização e processamento, tais como resistência química e mecânica, resistência à luz e ao tempo. Pigmentos inorgânicos têm geralmente um tamanho de partícula maior, embora uma área superficial pequena, são mais baratos, resistentes quimicamente e à migração, e são normalmente extraídos por mineração. Exemplos incluem óxidos de ferro, dióxido de titânio, óxido de crómio, etc. Pigmentos orgânicos não ocorrem naturalmente na natureza, no entanto são geralmente menos tóxicos. São caracterizados por partículas de pequena dimensão e, portanto, maior área superficial. Exemplos destes incluem ftalocianinas, preto-carvão, quinacridona, etc [56].

- **Lubrificantes**

Os lubrificantes podem ser classificados em externos e internos. Os primeiros são aditivos responsáveis por favorecer o fluxo da pasta, e são maioritariamente usados com o objetivo de facilitar o processamento e prevenir danos aos equipamentos, uma vez que estes compostos migram para a interface entre o polímero e as superfícies metálicas, reduzindo a fricção, enquanto que os internos ajudam na diminuição da viscosidade total da pasta, promovendo um fluxo fluido. Os lubrificantes têm também a capacidade de conferir à superfície do artigo um acabamento mais escorregadio [58, 59].

- **Retardantes de chama e Supressores de fumo**

O propósito dos retardantes de chama é o aumento da resistência ao fogo do artigo, ou modificação do seu comportamento quando exposto a uma chama, ou ambos. No caso dos supressores de fumo, o seu propósito é a redução da quantidade de fumo libertada em caso de combustão, assim como podem também diminuir a quantidade de gases tóxicos libertados.

Apêndice B

Processamento de couros artificiais em PVC

B.1 Laboratório de Cor

O processo inicia-se, por norma, no laboratório responsável pelas formulações de cor. Uma nova cor é testada podendo ser por três diferentes motivos: por especificação do cliente, o qual pode enviar uma amostra da cor pretendida, ou segundo indicações do mesmo; ou pela interrupção do uso de um dos pigmentos normalmente utilizados na formulação dessa cor, interrupção da produção desse pigmento, ou alteração do masterbatch desse pigmento, podendo este vir com características químicas ou físicas ligeiramente diferentes das habituais; por fim, poderá ser também uma nova cor a ser testada e experimentada para integrar a próxima colecção ou catálogo, o qual será disponibilizado aos clientes.

As cores e as respectivas formulações são testadas partindo de 100g de pasta virgem, a qual já consiste na resina de PVC e todos os aditivos a ser utilizados na pasta do artigo. Esta pasta não contém pigmento. As formulações para a cor são sugeridas por um programa de computador, o qual contém na sua base de dados todos os pigmentos utilizados pela empresa e, através da leitura da cor do artigo por espectrofotometria e comparação com a amostra pretendida, este sugere uma formulação para a cor utilizando um ou mais pigmentos existentes. Este processo não é perfeito, sendo necessárias várias tentativas até atingir a tonalidade pretendida. As formulações sugeridas pelo programa podem ser ajustadas e alteradas pelo técnico responsável por essa cor, o que costuma acontecer nos últimos ensaios, quando a cor já se encontra muito próxima da pretendida.

O laboratório encontra-se equipado com duas estufas Mathis, as quais simulam o processo do recobrimento e nas quais se retiram as amostras para serem comparadas com a original. São feitos diversos ensaios, tanto para a camada de top como para a segunda camada, embora sejam feitos mais ensaios para a primeira, visto ter uma maior influência na cor. O release paper utilizado é o mesmo que será utilizado à escala industrial.

O acerto de uma cor pode ser um processo muito rápido ou bastante demorado, podendo ser necessários inúmeros ensaios, sendo que a dificuldade do acerto depende muito da cor em si. Em média, são necessários de 8 a 10 ensaios por cor.

B.2 Cozinha de pastas

Na cozinha de pastas, como o próprio nome indica, são preparadas e misturadas as pastas a ser utilizadas na produção do artigo. São misturadas as resinas de PU ou PVC, conforme o artigo, com os respectivos aditivos presentes na formulação, nas quantidades necessárias. Após a mistura de todos os componentes numa cuba, são adicionados os pigmentos, e a mistura é homogeneizada num agitador com hélice industrial e a cuba é identificada com um rótulo que indica a cor e a pasta que contém.

B.3 Preparação de lacas

Na secção de preparação de lacas, as quais irão ser utilizadas na produção, estampagem ou retrabalho de um artigo, estas são preparadas misturando os compostos da sua formulação e agitando. No final, são tidas em atenção características como a tonalidade, viscosidade e transparência da laca. Dependendo da laca e da sua finalidade, esta pode ainda ser passada por uma malha de forma a filtrar resíduos ou poeiras que estejam incorporados.

B.4 Laboratório de Apoio

Este laboratório dá apoio à produção de pastas, e está equipado com uma estufa *Mathis LabDryer*, à semelhança das utilizadas no laboratório de cor. Aqui, são retiradas amostras das pastas preparadas para a produção a nível piloto ou industrial, e é verificada a sua cor retirando uma amostra na estufa *Mathis*, processo igual ao realizado no laboratório de cor. Esta etapa ocorre para assegurar que as pastas utilizadas na produção estão de acordo com o pretendido. Após retirada da estufa, estas são analisadas e comparadas com a amostra original, utilizando tanto o espectrofotómetro e o programa associado no computador, assim como olho nu, numa câmara de observação, a qual simula diferentes tipos de luz (luz do dia, luz de escritórios/habitações, luz típica de supermercados, e luz UV). As cores das pastas são acertadas adicionando novo pigmento a olho, pelo técnico responsável. Uma vez atingido o resultado pretendido, a pasta segue para as etapas de moagem e extração do ar. Uma vez finalizadas estas etapas, a cor é novamente testada e ensaiada na estufa *Mathis* uma vez que, embora menos comum, a cor poderá ter sido alterada no processo.

B.5 Moagem e Extração do Ar

A etapa de moagem consiste na passagem das pastas por um moinho trícilindrico, cujos cilindros estão encostados entre si de forma a que a pasta passe entre eles e, por pressão, grumos ou grânulos na pasta sejam desfeitos, garantindo uma homogeneização praticamente total da pasta. Caso alguns destes grumos sejam constituídos por pigmento, poderá haver alguma alteração na cor, justificando a necessidade de verificar a cor após

esta etapa. Quando a cor da pasta é aprovada após a extração do ar, a pasta pode seguir diretamente para o recobrimento ou, no caso da camada top, para a extração do ar.

A etapa de extração do ar retira praticamente todo o ar incorporado na pasta durante a etapa de agitação, utilizando um sistema de agitação em hélice em vácuo, de forma a que não se formem bolhas quando a pasta estiver a ser aplicada. Esta etapa é normalmente utilizada apenas para a camada *top* visto ser a camada mais superficial do artigo. Após esta etapa, a pasta segue para o recobrimento.

B.6 Recobrimento

A etapa de recobrimento é a etapa onde as pastas são aplicadas e o artigo “nasce”. O equipamento é essencialmente constituído por zonas de aplicação de pasta, estufas e cilindros, nos quais circula o *release paper* de forma contínua, onde são aplicadas as pastas por ordem inversa, isto é, começando pela camada superficial e terminando no suporte. Para um artigo lacado de três camadas, é necessário utilizar um equipamento com quatro zonas de aplicação, sendo que uma serve para a aplicação da laca. A pasta começa por ser aplicada no *release paper*, o qual circula continuamente, e passa debaixo de uma faca, a qual assegura que a pasta é espalhada igualmente por todo o comprimento, assim como a sua espessura. Ao passar pela estufa, a pasta passa por um processo de cura e gelifica. Na última zona de aplicação, é aplicada a pasta correspondente à camada adesiva e logo de seguida o suporte, o qual é pressionado com a ajuda de um cilindro contra o *release paper*, aderindo à pasta adesiva. Por fim, o artigo passa pela última estufa, na qual a camada adesiva solidifica, provocando a adesão do suporte ao artigo, e a segunda camada expande, dando a espessura final ao artigo.

São cortadas amostras ao longo das várias etapas do recobrimento, de forma a verificar o peso de cada conjunto de camadas e que este se encontra de acordo com as especificações. Em alguns casos, o equipamento controla esta variável de forma automática, não sendo necessário o corte do artigo. A espessura é também controlada.

B.7 Gravação

A gravação, isto é, a aplicação de certo tipo de textura ao artigo, pode ser realizada de duas formas: pelo *release paper*, o qual pode já conter um gravado que passa para o artigo, ou utilizando um cilindro de gravação. Um cilindro de gravação é semelhante aos cilindros utilizados no recobrimento no qual circula o papel, no entanto, este encontra-se gravado com a textura (em negativo) que será passada ao artigo, pelo que cada textura implica a utilização de um cilindro de gravação específico. O artigo passa entre este cilindro e um cilindro de borracha, e é a força exercida entre estes dois cilindros que dita a profundidade da gravação no artigo. É utilizada uma prensa que emite radiação no espectro do infravermelho no artigo, de forma a que este volte a fundir parcialmente à superfície e assim seja possível a gravação. De forma a que o artigo não queime e consiga suportar este tipo

de radiação, este é inicialmente aquecido num cilindro pelo qual passa óleo aquecido. Após a gravação, o artigo entra de novo em contacto com cilindros, desta vez pelos quais passa água fria, para que este arrefeça e o gravado se torne permanente, antes de ser novamente enrolado.

B.8 Estampagem

O artigo poderá sofrer estampagem ou gravação após o recobrimento, não havendo uma ordem específica a seguir, dependendo de artigo para artigo qual a primeira etapa. Na estampagem são aplicadas uma ou mais lacas ao artigo, as quais conferem diferentes características, tais como brilho, acertos de cor, poder antifúngico, proteção da camada superficial, etc.

O processo de estampagem é realizado num equipamento próprio e, à semelhança dos anteriores, este é composto por um sistema de roldanas no qual circula o artigo. A estampagem no artigo dá-se através da passagem deste por dois ou três cilindros, conforme o equipamento. Um dos cilindros encontra-se parcialmente mergulhado na laca a aplicar e transfere-a para o artigo. É utilizada uma faca, semelhante às utilizadas na etapa de recobrimento, para retirar os excessos de laca e garantir a sua aplicação uniforme. De seguida, o artigo segue para uma estufa, na qual é ligeiramente aquecido (esta encontra-se a uma temperatura de 70 a 90 °C) para que a laca seque. À semelhança dos processos anteriores, o artigo passa depois por um ou mais cilindros de arrefecimento antes de ser novamente enrolado.

Os cilindros utilizados para estampagem não são totalmente lisos, contendo pequenos alvéolos piramidais ($\backslash/$) ou truncados ($\backslash_/$), nos quais a laca é transportada para o artigo.

B.9 Esmerilagem

O processo de esmerilagem consiste essencialmente em “lixar”/polir a superfície do artigo, conferindo ao artigo um toque semelhante ao de veludo. Os artigos que passam pelo processo de esmerilagem não têm camada top, uma vez que a camada que sofre a esmerilagem é a 2ª camada, pelo que contêm apenas esta camada e a adesiva. O processo consiste na passagem do artigo em roldanas que vão polindo o artigo à medida que este vai passando pelo equipamento. A velocidade a que o artigo passa pelos cilindros de esmerilagem dita a espessura final do artigo. Este processo tem vindo a perder a utilização, pois o mesmo efeito já é conseguido através de uma combinação dos efeitos obtidos através da estampagem, gravação e pelo próprio *release paper*.

B.10 Fulonagem

No fulão, equipamento utilizado nesta etapa, o artigo é inserido agrafado de forma a que a superfície do mesmo se encontre voltada para o interior e não haja danos causados na

sua superfície. Durante o processo, o artigo é constantemente revirado e amassado dentro do fulão, de forma a que este perca a dureza e se torne mais flexível. O tempo durante o qual o artigo sofre o processo de fulonagem depende de artigo para artigo, e é sujeito ao parecer do operador.

B.11 Medição e Controle Final

Quando um artigo fica concluído, este passa para a área de medição e controle final. Nesta, o artigo é colocado num equipamento de roldanas na qual o artigo circula lentamente, ao mesmo tempo que é vistoriado pelo operador, que identifica possíveis defeitos no artigo e atua de acordo, efetuando um desconto final no preço do artigo ou, caso o cliente não aceite esse tipo de defeito, encaminha a parte do artigo com defeito para “segunda qualidade”.

Para além do anterior, o operador é também responsável pela medição e corte do artigo na largura e comprimentos desejados pelo cliente, dividindo o artigo em rolos destas dimensões. Estes são embalados em plástico, identificados e armazenados ou enviados para transporte, conforme a urgência.

Apêndice C

ISO 5660-1 - Produção de fumo

Como descrito no Capítulo 3, Material & Métodos, o ensaio realizado segundo a norma ISO 5660-1 permite a medição da taxa de produção de fumo, assim como da produção de fumo total. Estes dois parâmetros são medidos de acordo com as seguintes equações C.1 e C.2, respetivamente [60].

$$RSP = 10(1/L) \times \log(I_d/I) \times V_f \quad (C.1)$$

Onde:

RSP = Taxa de produção de fumo (m^2/s)

L = Comprimento do feixe de luz ótica que atravessa o fumo (m^2)

I = Intensidade da luz transmitida

I_0 = Intensidade da luz incidente

V_f = Caudal de fumo (m^3/s)

$$TSP = \int_0^t RSP(t)dt \quad (C.2)$$

Onde:

TSP = Produção total de fumo (m^2)

t = tempo (s)

Apêndice D

Ensaio realizados

D.1 Medição da viscosidade das pastas

As viscosidades das pastas utilizadas para os protótipos 0 (controlo), 1, 2, 4 e 5 foram medidas logo após serem agitadas, e 24h e 48h após a sua elaboração. Não foram medidas as viscosidades das pastas utilizadas na produção do protótipo 3, uma vez que este foi um protótipo realizado nos seguimento de um estágio anterior. Os resultados obtidos das medições encontram-se representados graficamente nas seguintes Figuras D.1, D.2 e D.3.

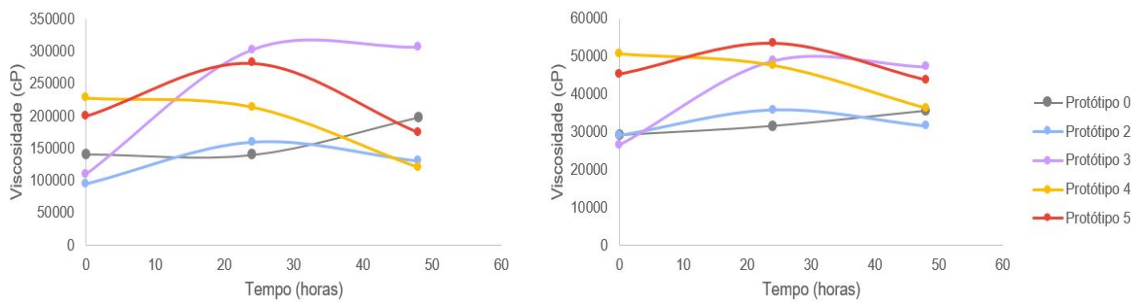


Figura D.1: Gráfico representativo das viscosidades medidas das pastas para as camadas *top* dos vários protótipos, em função do tempo. À direita: taxa de deformação de 5 *rpm*; À esquerda: taxa de deformação de 50 *rpm*.

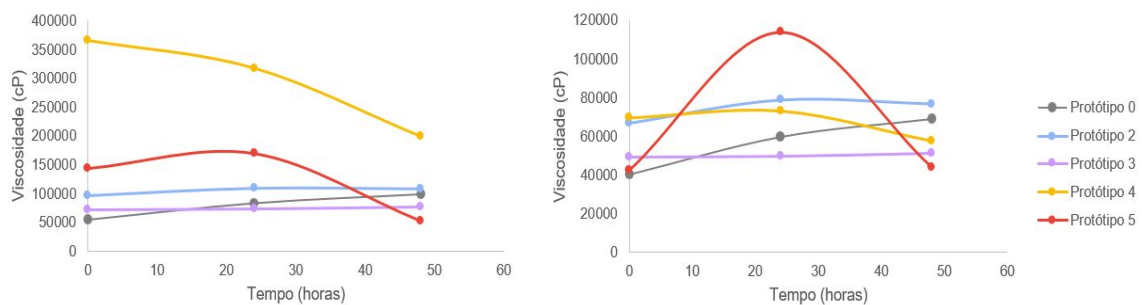


Figura D.2: Gráfico representativo das viscosidades medidas das pastas para as 2ª camadas dos vários protótipos, em função do tempo. À direita: taxa de deformação de 5 *rpm*; À esquerda: taxa de deformação de 50 *rpm*.

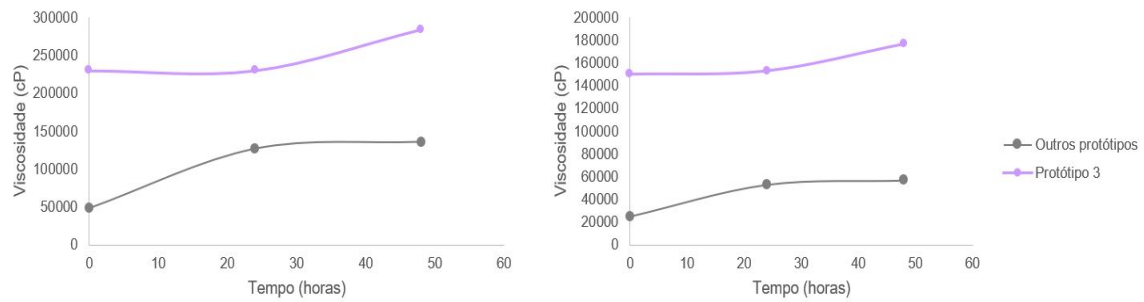


Figura D.3: Gráfico representativo das viscosidades medidas das pastas para as camadas adesivas dos vários protótipos, em função do tempo. À direita: taxa de deformação de 5 *rpm*; À esquerda: taxa de deformação de 50 *rpm*.

D.2 Caracterização dos protótipos

Nas seguintes Tabelas D.1 e D.2 encontram-se os pesos e espessuras médios dos protótipos 0 a 5, assim como dos novos protótipos desenvolvidos na sequência de otimização do protótipo 3, respetivamente.

Tabela D.1: Peso e espessura médios ($\bar{x}$) dos protótipos 0 a 5, assim como respetivos desvios-padrão (σ).

		Peso (g/m^2)	Espessura (mm)
Protótipo 0	$\bar{x}$	869	1,34
	σ	1,16	0,02
Protótipo 1	$\bar{x}$	811	1,32
	σ	4,93	0,01
Protótipo 2	$\bar{x}$	906	1,17
	σ	4,04	0,01
Protótipo 3	$\bar{x}$	904	1,28
	σ	7,02	0,01
Protótipo 4	$\bar{x}$	849	1,29
	σ	7,02	0,02
Protótipo 5	$\bar{x}$	884	1,26
	σ	18,20	0,02

Tabela D.2: Peso e espessura médios dos novos protótipos, assim como respectivos desvios-padrão.

		Peso (g/m^2)	Espessura (mm)
Protótipo 1.1	$\bar{x}$	912	1,13
	σ	2,00	0,01
Protótipo 1.2	$\bar{x}$	906	1,38
	σ	7,55	0,02
Protótipo 3.1	$\bar{x}$	849	1,41
	σ	1,53	0,03
Protótipo 3.2	$\bar{x}$	818	1,32
	σ	4,36	0,01
Protótipo 3.3	$\bar{x}$	841	1,39
	σ	4,36	0,01
Protótipo 3.4	$\bar{x}$	813	1,37
	σ	1,00	0,02

D.3 Ensaios de resistência mecânica e ao acabamento

Nas seguintes Tabelas D.3 e D.4, encontram-se os valores obtidos nos ensaios ao acabamento e à resistência mecânica, respectivamente, realizados aos protótipos 0 a 5, assim como os valores de referência a ter em conta, próprios do artigo convencional.

Uma classificação de grau 1 no ensaio de resistência à abrasão indica que o artigo resiste ao número de ciclos indicado, com uma muito ligeira abrasão no gravado.

Tabela D.3: Valores obtidos nos ensaios de resistência ao acabamento dos protótipos, assim como valores de referência a considerar para os mesmos.

	Solidez da cor à fricção ISO 105-X12 - 20 ciclos (escala dos cinzentos)		Resistência à abrasão ISO 5470-2	Resistência à luz ISO 105-B02 (escala dos azuis)
	Seco	Húmido		
Prot. 0	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5
Prot. 1	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5
Prot. 2	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5
Prot. 4	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5
Prot. 5	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5
Artigo convencional	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 6

Tabela D.4: Valores obtidos nos ensaios de resistência física dos protótipos, assim como valores de referência a considerar, próprios do artigo convencional.

Ensaio	Sentido da amostra	Prot. 0		Prot. 1		Prot. 2		Prot. 3		Prot. 4		Prot. 5		Artigo convencional
		$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	Valor de referência
Tração	Teia	487,19	10,01	432,63	5,52	430,06	22,33	388,20	13,01	459,46	10,92	464,77	11,01	300,00
ISO 1421 (N)	Trama	230,81	7,86	212,10	8,85	202,72	2,38	173,50	9,26	199,85	4,35	239,57	10,69	200,00
Alongamento	Teia	28,96	0,60	27,50	1,21	25,39	1,39	30,36	1,07	30,67	1,11	32,85	1,27	30,00
ISO 1421 (%)	Trama	213,91	6,39	217,53	3,48	207,41	3,25	198,35	11,48	203,40	12,39	215,65	0,18	130,00
Rasgamento	Teia	19,22	1,10	16,77	0,61	18,00	0,63	18,03	3,40	18,03	0,22	18,25	0,47	25,00
ISO 4674-1 (N)	Trama	20,28	1,37	19,10	0,92	16,61	0,26	17,65	0,55	19,27	1,27	22,05	1,66	30,00
Adesão	Teia	75,23	3,95	52,90	4,92	50,33	7,36	29,33	0,85	57,54	11,58	76,59	6,99	40,00
ISO 2411 (N)	Trama	47,30	4,77	28,23	2,66	40,88	3,88	28,11	0,61	39,20	4,56	43,63	3,18	30,00
Flexão	Teia	50 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos		100 000 ciclos
ISO 5402-1	Trama	50 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos		100 000 ciclos
Combustibilidade	Teia	Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível
horizontal	Trama	Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível

FMVSS 302

Na seguintes Tabelas D.5 e D.6, encontram-se os valores obtidos nos ensaios ao acabamento e à resistência mecânica realizados na sequência da otimização do protótipo 3.

Tabela D.5: Valores obtidos nos ensaios de resistência mecânica dos novos protótipos, na sequência de otimização do protótipo 3.

Ensaio	Sentido da amostra	Prot. 1.1		Prot. 1.2		Prot. 3.1		Prot. 3.2		Prot. 3.3		Prot. 3.4	
		$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
Tração	Teia	518,56	15,86	490,17	22,27	448,68	10,88	673,38	7,49	421,25	17,29	649,03	21,08
ISO 1421 (N)	Trama	268,98	10,88	234,62	15,93	220,29	5,11	277,31	45,35	226,01	4,87	287,86	25,64
Alongamento	Teia	29,33	0,87	30,73	1,65	33,05	0,99	87,84	0,69	64,59	1,90	84,70	2,39
ISO 1421 (%)	Trama	205,68	6,06	189,90	9,58	219,28	3,05	93,79	17,67	216,08	3,00	180,53	12,34
Rasgamento	Teia	19,04	0,57	15,20	0,69	17,70	0,11	13,48	1,10	18,76	0,69	13,80	0,26
ISO 4674-1 (N)	Trama	21,53	1,58	20,18	1,61	19,29	0,54	28,91	0,49	20,47	0,95	28,62	0,62
Adesão	Teia	104,86	2,55	90,06	10,07	76,61	9,43	37,25	0,35	57,90	14,43	43,11	5,25
ISO 2411 (N)	Trama	53,75	3,50	52,03	14,52	34,24	1,96	53,28	2,94	29,11	1,76	55,40	6,78
Flexão	Teia	100 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos		100 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos	
ISO 5402-1	Trama	150 000 ciclos		100 000 ciclos		50 000 ciclos		100 000 ciclos		50 000 ciclos		50 000 ciclos	
Combustibilidade	Teia	Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível	
horizontal	Trama	Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível		Auto-extinguível	
FMVSS 302													

Tabela D.6: Valores obtidos nos ensaios de resistência ao acabamento dos novos protótipos, na sequência de otimização do protótipo 3.

	Solidez da cor à fricção ISO 105-X12 - 20 ciclos (escala dos cinzentos)		Resistência à abrasão ISO 5470-2	Resistência à luz ISO 105-B02 (escala dos azuis)
	Seco	Húmido		
Prot. 1.1	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5
Prot. 1.2	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5
Prot. 3.1	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5
Prot. 3.2	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5
Prot. 3.3	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5
Prot. 3.4	4 a 5	4 a 5	150 000 ciclos. Grau 1	≥ 5

Na seguinte Figura D.4 é possível verificar a diferença observada entre as amostras do protótipo 3 e os restantes protótipos, no ensaio de adesão. A amostra, em vez de se separar entre suporte têxtil e revestimento em PVC, separava-se a meio da 2^a camada.



Figura D.4: No topo: exemplo de amostra utilizada no ensaio de adesão ao revestimento de um dos restantes protótipos. Em baixo: amostra utilizada no ensaio de adesão ao revestimento do protótipo 3.

D.4 Medição da % de expansão dos agentes expansores

De forma a avaliar a capacidade de expansão do $NaHCO_3$ em relação à ADCA, foi feito um ensaio na máquina piloto de forma a medir a % de expansão de cada pasta. Para tal, foram utilizadas as pastas da 2^a camada dos protótipos 3.1 e 3.2, e 2.1 e 2.3, as quais variavam no tipo de agente expensor e de retardante de chama utilizados.

Para realizar o ensaio, começa-se por aplicar a pasta no *release paper*, o qual vai

à estufa a 150 °C para que a camada de PVC gelifique. De seguida, são marcados quatro pontos (1 a 4) nesta camada, em duplicado lado a lado, ao longo da largura do papel, como é possível visualizar na Figura D.5. É depois cortado um dos lados da camada de PVC e medida a sua espessura inicial, isto é, após a gelificação, em cada ponto assinalado. O lado que não foi retirado do *release paper* volta a entrar na estufa, a qual se encontra a 200 °C, e assim a 2ª camada expande. Ao sair da estufa, esta camada é retirada, e é medida a espessura nos 4 pontos assinalados.

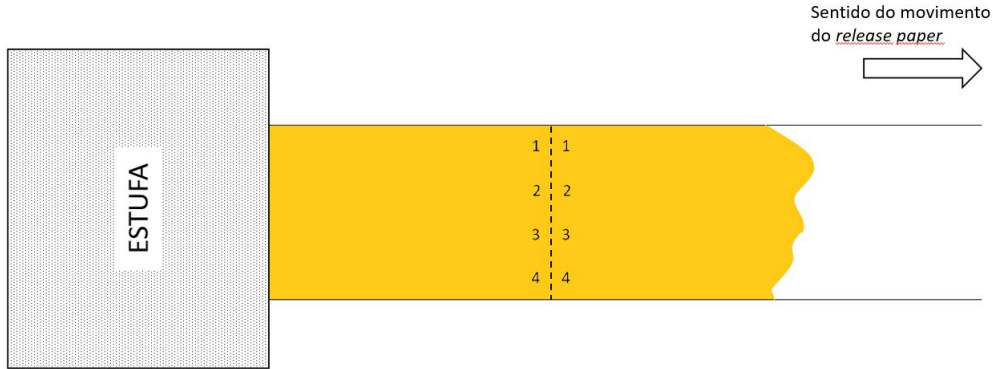


Figura D.5: Esquema ilustrativo do método de ensaio para medição da capacidade de expansão de um agente expensor.

De seguida, é calculada a % de expansão obtida em cada ponto assinalado de acordo com a seguinte equação D.1.

$$\% \text{ expansão} = \frac{E_{final}}{E_0} \times 100\% \quad (D.1)$$

Onde:

E_{final} = espessura após a passagem na estufa a 200°C (mm)

E_0 = espessura após a passagem na estufa a 150°C (mm)

Por fim, é calculada uma média aritmética dos valores calculados para cada ponto, e é possível obter a % de expansão média da amostra. Os valores obtidos nestes ensaios encontram-se na seguinte Tabela D.7.

Tabela D.7: Valores médios obtidos nos ensaios de medição da % de expansão utilizando ADCA ou $NaHCO_3$ como agente expensor, e HZS ou uma combinação de ATO + BZ como retardante de chama.

Retardante de chama	Expansão (%)	
	Agente expensor	
	ADCA	$NaHCO_3$
ATO + BZ	252	231
HZS	262	239

Como é possível observar, a ADCA apresenta valores de expansão ligeiramente mais altos em comparação com o $NaHCO_3$, confirmando os resultados obtidos na retirada de amostras *Mathis*. Para além disso, as pastas que continham HZS na sua formulação expandiram ligeiramente mais em comparação às pastas utilizando uma combinação de ATO + BZ como retardante de chama, o que pode indicar a existência de alguma interação entre este composto e os agentes expansores utilizados.

Anexo I

Norma EN 45545

Tabela I.1: Resumo das 7 partes que constituem a norma EN 45545.

Parte	Título	Descrição
1	<i>Part 1: General</i>	Descreve os principais termos e definições utilizados na norma, assim como os objetivos de proteção ao fogo. Define também as categorias de design e operação de veículos ferroviários.
2	<i>Part 2: Requirements for fire behavior of materials and components</i>	Especifica os requisitos necessários que os materiais e componentes de um veículo ferroviário devem cumprir. Descreve os métodos de teste que devem ser cumpridos e condições dos mesmos.
3	<i>Part 3: Fire resistance requirements for fire barriers</i>	Especifica os requisitos e métodos de teste a ser utilizados no caso de barreiras de fogo para veículos ferroviários.
4	<i>Part 4: Fire safety requirements for rolling stock design</i>	As medidas e requerimentos contemplados nesta parte ajudam na prevenção de um incêndio a bordo, minimizando o risco de um incêndio deflagrar, e no controlo da propagação do incêndio.
5	<i>Part 5: Fire safety requirements for electrical equipment including that of trolley buses, track guided buses and magnetic levitation vehicles</i>	Especifica as medidas a tomar e requerimentos que todos os componentes elétricos num veículo ferroviário devem cumprir.
6	<i>Part 6: Fire control and management systems</i>	Especifica os requerimentos a cumprir no caso de sistemas de alarme, de deteção de fogo, informação e comunicação, travagem de emergência, etc.
7	<i>Part 7: Fire safety requirements for flammable liquid and flammable gas installations</i>	Descreve os requisitos de proteção para o transporte de líquidos ou gases inflamáveis dentro do veículo ferroviário.

Tabela I.2: Descrição das categorias operacionais e de design segundo a norma EN45545-1.

Categoria operacional	Categoria de design			
	Veículos <i>standard</i>	Veículos automáticos sem staff treinado	Veículos de dois andares	Carrua-gemcama
Veículos de superfície que não atravessam túneis ou secções elevadas de terreno, com possibilidade de evacuação lateral	HL1	HL1	HL1	HL1
Veículos que atravessam túneis/secções de terreno elevadas, com possibilidade de evacuação lateral e alcance de um local de segurança num curto espaço de tempo, em caso de acidente	HL2	HL2	HL2	HL2
Veículos que atravessam túneis/secções de terreno elevadas, com possibilidade de evacuação lateral e alcance de um local de segurança num longo espaço de tempo, em caso de acidente	HL2	HL2	HL2	HL3
Veículos que atravessam túneis/secções de terreno elevadas, sem possibilidade de evacuação lateral e alcance de um local de segurança num curto espaço de tempo, em caso de acidente	HL3	HL3	HL3	HL3

Tabela I.3: Concentrações de referência de gases tóxicos para a determinação do parâmetro CIT_G , segundo a norma ISO 5659-2.

Gás	Concentração de referência (mg/m^3)
CO_2	72 000
CO	1380
HCl	75
HF	25
HBr	99
HCN	55
NO_X	38
SO_2	262