

CARACTERIZAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E FORMAÇÃO CARBONOSA DE TINTAS INTUMESCENTES

L. Mesquita¹, P. Piloto¹, F. Magalhães², J. Pimenta², M. Vaz³

¹ Departamento de Mecânica Aplicada, Instituto Politécnico de Bragança

² LEPAE, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

³ Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.



RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo dos mecanismos de decomposição e de intumescência de duas tintas comerciais de base aquosa. São apresentados resultados experimentais, obtidos através de termogravimetria e num calorímetro de cone. Os resultados do primeiro teste permitem aferir a variação da perda de massa com a temperatura, para distintas taxas de aquecimento e, considerando que as reacções químicas são descritas pela equação de Arrhenius, é apresentado o método de cálculo dos parâmetros cinéticos, energia de activação e factor pré-exponencial, comparando diferentes métodos cinéticos. Os testes realizados no calorímetro de cone, especificando um fluxo de calor radiante, permitem quantificar a variação da camada intumescente e a evolução da temperatura no substrato.

1- INTRODUÇÃO

As tintas intumescentes são materiais reactivos aplicados em elementos estruturais para melhorar o seu comportamento quando sob a acção de um incêndio, adequando o seu período de resistência ao fogo ao especificado pelos regulamentos de dimensionamento estrutural. São, na sua grande parte, utilizadas na indústria da construção civil em elementos estruturais com resistência ao fogo reduzida, como são o caso das estruturas de aço e alumínio.

Quando a protecção intumescente entra em contacto com os gases quentes provenientes de um incêndio, começa a formar bolhas, originando uma expansão volumétrica com perda de massa.

A formulação de um intumescente não tem sofrido variações significativas nos últimos anos, sendo a sua composição definida em geral por três componentes activos: uma fonte de ácido, como o

polifosfato de amónio (APP), agentes carboníferos, como o pentaeritritol (PER) e um composto espumífero ou expansor (Duquesne et al,2007).

Dependendo da sua estrutura, o mecanismo de degradação do APP ocorre num processo de duas etapas, iniciando-se a sua fusão a cerca de 150 ou 300 [°C] e respectiva produção de amoníaco e água entre 300–500[°C] (Bugajny et al, 1999). Por volta dos 250 [°C] ocorre a degradação do PER que, atingindo os 300 [°C] reage com o APP iniciando-se a formação de compostos carbonosos. A esta temperatura inicia-se a degradação do polímero e decomposição do agente expansor, geralmente compostos à base de halogéneo ou nitrogénio, como a melamina, que durante a degradação liberta gases não inflamáveis como CO₂ e NH₃, originando a intumescência da camada carbonosa. Com a cisão das cadeias do poliéno, o material carbonoso vai solidificando para, numa fase posterior, por volta do 700 [°C], se iniciar a

oxidação, originando uma camada carbonosa de cor branca. Esta camada, de baixa densidade e porosa, proporciona uma redução da transferência de calor à camada virgem de tinta subjacente e, portanto, para o substrato.

O desempenho da protecção está directamente relacionado com a temperatura ou tempo em que a intumescência se inicia e o período em que esta actua como barreira térmica.

Este artigo apresenta dois métodos analíticos utilizados no cálculo dos parâmetros cinéticos que determinam a degradação do material nas suas várias etapas e um método numérico de optimização da contribuição de cada uma destas etapas na perda de massa da amostra.

2 - TESTES EFECTUADOS NO CALORÍMETRO DE CONE

Para avaliar o comportamento de duas tintas de base aquosa, foi conduzido um conjunto de ensaios realizados num calorímetro de cone (Mesquita et al, 2009). Os provetes são constituídos por placas de aço quadradas, 100 [mm], com 4 e 6 [mm] de espessura, pintadas numa das faces com diferentes espessuras de protecção, 0.5, 1.5 e 2.5 [mm], e testadas segundo a norma ISO5660 (ISO 2002), a fluxos de calor radiante de 35 e 75 [kW/m²].

Entre outras quantidades, durante os ensaios, foram registadas a perda de massa do intumescente, a evolução da temperatura do aço e da espessura da camada intumescente.

As temperaturas foram medidas através de quatro termopares do tipo k soldados na face exposta ao fluxo de calor e na face oposta em dois pontos distintos. A espessura do intumescente foi determinada através de processamento de imagem, considerando frames discretas obtidas pela gravação de cada teste.

As figuras 1-4 apresentam a variação da espessura da camada intumescente de ambas as tintas considerando fluxos de calor de 35 e 75 [kW/m²] e espessuras secas de protecção de 0.5, 1.5 e 2.5 [mm].

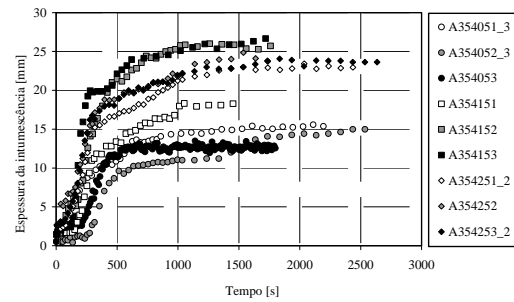


Fig. 1 – Valor médio da espessura da intumescência da tinta A, para espessuras de protecção de 0.5, 1.5 e 2.5 [mm] e um fluxo de calor de 35 [kW/m²].

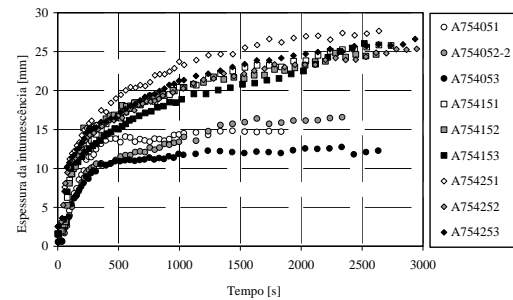


Fig. 2 – Valor médio da espessura da intumescência da tinta A, para espessuras de protecção de 0.5, 1.5 e 2.5 [mm] e um fluxo de calor de 75 [kW/m²].

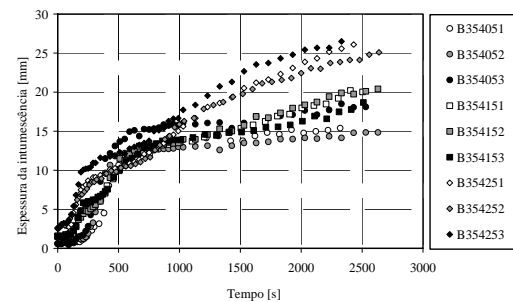


Fig. 3 – Valor médio da espessura da intumescência da tinta B, para espessuras de protecção de 0.5, 1.5 e 2.5 [mm] e um fluxo de calor de 35 [kW/m²].

As figuras mostram um comportamento distinto no processo de intumescência. Enquanto que a tinta A desenvolve uma camada intumescente significativa logo no início da exposição térmica e posteriormente fica estável, a tinta B tem um processo mais contínuo, originando uma camada carbonosa para longos períodos de exposição. Esta situação pode evidenciar que a tinta B é mais adequada quando se requer elevados períodos de resistência ao fogo.

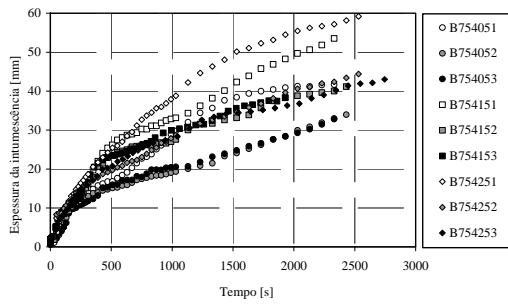


Fig. 4 – Valor médio da espessura da intumescência da tinta B, para espessuras de protecção de 0,5, 1,5 e 2,5 [mm] e um fluxo de calor de 75 [kw/m²].

Os resultados também evidenciam, como seria espectável, que o desenvolvimento da camada intumescente depende da espessura inicial e da sollicitação térmica.

3 - CARACTERIZAÇÃO DOS TESTES DE TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria (TG) permite o registo simultâneo da perda de massa e da variação de temperatura de uma amostra exposta a variação de temperatura pré-programada. Em geral, as balanças térmicas podem trabalhar até taxas de aquecimento de 100 [°C/min], mas para minimizar os gradientes térmicos existentes entre a amostra e o termopar de referência, os estudos cinéticos são desenvolvidos em taxas de aquecimento até 40 [°C/min]. Para eliminar completamente o problema da transferência de calor para a amostra, a temperatura desta é considerada igual à da atmosfera que a envolve. A amostra é constituída por um valor de algumas mg e em geral tem menos de 20 [mg].

Os testes de termogravimetria foram realizados no analisador NETZSCH TG 209 F1 existente no LEPAE, Universidade do Porto. As amostras, com uma massa inicial entre 5.061 e 6.006 [g] foram sujeitas a taxas de aquecimento constantes de 5, 10, 15, 25 [°C/min], desde uma temperatura inicial de 20 [°C] até 950[°C], mantendo-se constante após atingir esta temperatura. Foi utilizada uma atmosfera de ar com um caudal de ar de 30 [ml/min] e para efeitos de comparação, realizado um teste de cada tinta em atmosfera de nitrogénio para uma taxa de aquecimento de 25 [°C/min].

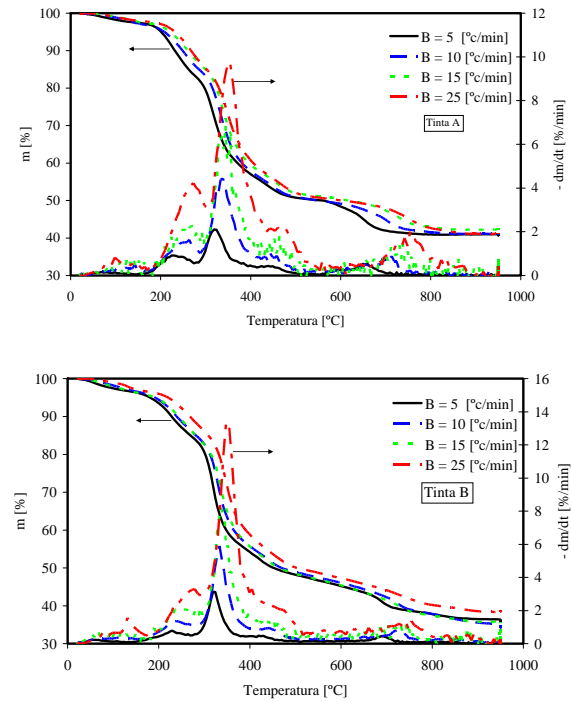


Fig. 5 – Curvas TG e DTG para diferentes taxas de aquecimento em atmosfera de ar.

Os resultados dos testes TG, Fig. 5, mais precisamente as curvas DTG, mostram a presença de vários picos, indicando a existência de várias reacções no processo de decomposição definido por quatro etapas.

A análise das curvas TG mostra um valor médio do resíduo carbonoso de 41.37% e 35.89%, com um desvio padrão de 0.72% e 1.89%, para a tinta A e B, respectivamente.

A comparação dos resultados dos testes conduzidos em ambiente de ar e N₂, permite confirmar que o oxigénio desempenha um papel fundamental na definição do mecanismo de decomposição das duas tintas, desaparecendo a quarta etapa de

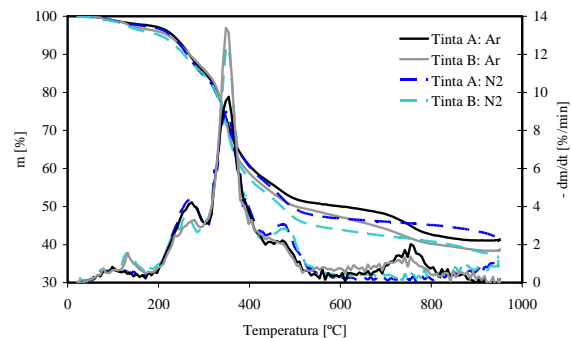


Fig. 6 – Comparação das curvas TG e DTG em atmosfera de ar e N₂ para uma taxa de aquecimento 25 [°C/min].

decomposição. Esta ocorre no intervalo de temperaturas de 700-800[°C]. Como a esta temperatura os resultados dos testes efectuados no calorímetro de cone não evidenciam uma variação da espessura de intumescência, poder-se-á afirmar que esta etapa não tem qualquer influência na mesma. A etapa quatro é caracterizada por um processo oxidativo com perda de massa, existindo uma transformação da estrutura do material carbonoso com libertação de gases.

4 - ANÁLISE CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO

A aplicação de métodos baseados em termogravimetria permite conhecer os mecanismos dos processos físicos e químicos que ocorrem durante a degradação térmica dos materiais.

Considerando-se que a degradação térmica de um sólido, submetido a uma evolução térmica não isotérmica, se inicia à temperatura T_0 e sofre uma variação linear de temperatura, $T = T_0 + B.t$, a taxa de consumo do mesmo pode ser definida por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (1)$$

em que $\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_f)$ define a fracção do sólido que sofre decomposição ao longo da solicitação térmica. Na equação m_t é a massa no instante t e os subscritos 0 e f, correspondem aos valores iniciais e finais da massa. A função $k(T)$ é função da temperatura que, para sólidos, pode ser definida pela equação de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

onde E é a energia de activação, A é o factor pré-exponencial e R a constante dos gases perfeitos. Quando o modelo cinético é traduzido por uma reacção química, de ordem n , a função de conversão é dada por:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Substituindo as eq. (2) e (3) em (1), considerando uma taxa de aquecimento constante B , obtém-se

$$\frac{d\alpha}{dt} = B \frac{d\alpha}{dT} = (1 - \alpha)^n A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4)$$

Com base nesta equação diferencial, vários métodos foram propostos para modelar os dados obtidos por TG. Exemplo destes métodos é o método de Kissinger e o método de Flynn-Hall-Ozawa, que passarão a ser descritos.

4.1 - Método de Kissinger

O método de Kissinger pode ser utilizado para determinar os parâmetros cinéticos a partir da representação gráfica do logaritmo da taxa de aquecimento vs o inverso da temperatura em que ocorre a máxima taxa de reacção, considerando uma taxa de aquecimento constante (Kissinger, 1957). Kissinger assume que o produto $n(1 - \alpha_{\max})^{n-1}$ é independente de B . Neste ponto de inflexão a derivada $d^2\alpha/dt^2$ é igual a zero, resultando na eq. (5).

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left(\frac{EB}{RT_{\max}^2} + f'(\alpha_{\max})A \exp\left(\frac{-E}{RT_{\max}}\right)\right) \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\max} = 0 \quad (5)$$

Na equação anterior T_{\max} , α_{\max} e $(d\alpha/dt)_{\max}$ são a temperatura, a fracção decomposta e a taxa de reacção no ponto em que o máximo desta é obtido. $f'(\alpha)$ é a primeira derivada da função cinética escolhida para a degradação do sólido. Para uma reacção de primeira ordem $f'(\alpha) = -1$.

Após alguma manipulação matemática e aplicando logaritmos é obtida a equação de Kissinger.

$$\ln\left(\frac{B}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left(\frac{-AR}{E} f'(\alpha_{\max})\right) - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (6)$$

A energia de activação de cada etapa de decomposição é obtida pela inclinação da recta definida por $\ln(B/T_{\max}^2)$ em função de $1/T_{\max}$, considerando os coeficientes da regressão linear das taxas de aquecimento testadas.

4.2 - Método de Flynn-Wall-Ozawa

Este método permite a obtenção dos parâmetros cinéticos da reacção directamente através dos resultados da perda de massa vs temperatura de várias taxas de aquecimento (Flynn e Wall 1966 e Ozawa 1965). Integrando a equação (4) para um grau de conversão genérico, resulta:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = g(\alpha) \tag{7}$$

$$= \frac{A}{B} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT$$

onde $g(\alpha)$ é o integral da função de conversão. A equação integral anterior é usualmente apresentada como $g(\alpha) = (AE/BR)p(x)$ em que $x = (E/RT)$ e $p(x)$ uma aproximação do integral em ordem à temperatura, já que este não possui solução analítica exacta. Uma das aproximações foi apresentada por Doyle, em que $\ln p(x) = -5.33 - 1.05x$.

Considerando uma reacção de primeira ordem, $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$, e aplicando a aproximação de Doyle, o resultado pode ser simplificado na equação seguinte, conhecida como a equação de Flynn-Wall-Ozawa.

$$\log(B) = -\frac{0.457E}{R} \frac{1}{T} + \left\{ \log \left[\frac{AE}{g(\alpha)R} - 2.315 \right] \right\} \tag{8}$$

A energia de activação pode ser determinada para diferentes taxas de conversão, através da representação $\log(B)$ vs $1/T$, sem o conhecimento da ordem da reacção. Como a aproximação de Doyle não é exacta para $x < 20$, existem diversos métodos para melhorar a sua aplicação, considerando polinómios de ordem superior (Vyazovkin et al 1996 e Senum et al 1977).

4.3 - Determinação das constantes cinéticas

O método de Kissinger e de Flynn-Wall-Ozawa foram utilizados para determinação dos parâmetros cinéticos de cada etapa. A eq. (6) foi utilizada para determinar as energias de activação das rectas definida por $\ln(B/T_{max}^2)$ vs de $-1000/T_{max}$.

A Fig. 7 mostra as rectas do método de Kissinger para cada uma das etapas de decomposição. As temperaturas máximas de cada pico, T_{max} , foram obtidas pela análise das curvas DTG e apresentadas nas Tabelas 1 e 2. As mesmas mostram um deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas com o aumento da taxa de aquecimento.

Tabela 1 – Temperaturas de inflexão (T), perda de massa (WL) e fracção decomposta (α) das várias etapas de decomposição da tinta A.

Tinta A	Etapa 1			Etapa 2			Etapa 3			Etapa 4		
	T [°C]	WL [%]	α [%]	T [°C]	WL [%]	α [%]	T [°C]	WL [%]	α [%]	T [°C]	WL [%]	α [%]
5 [°C/min]	224,125	8,63	14,6	319,218	27,70	46,8	439,210	46,13	77,9	659,360	55,90	94,4
10 [°C/min]	263,441	12,28	20,8	338,440	29,16	49,5	443,47	45,77	76,2	703,774	55,48	94,1
15 [°C/min]	268,999	11,22	19,5	344,033	28,03	48,6	464,003	45,98	79,8	738,128	55,23	95,8
25 [°C/min]	272,843	10,88	18,5	354,199	28,87	49,1	472,706	46,08	78,4	754,540	55,05	93,7

Tabela 2 – Temperaturas de inflexão (T), perda de massa (WL) e fracção decomposta (α) das várias etapas de decomposição da tinta B.

Tinta B	Etapa 1			Etapa 2			Etapa 3			Etapa 4		
	T [°C]	WL [%]	α [%]	T [°C]	WL [%]	α [%]	T [°C]	WL [%]	α [%]	T [°C]	WL [%]	α [%]
5 [°C/min]	229,121	10,16	15,8	319,117	28,46	44,3	429,235	48,45	75,5	689,391	58,88	91,7
10 [°C/min]	238,325	9,87	15,0	333,366	29,89	45,3	443,554	48,16	73,0	723,818	59,37	90,0
15 [°C/min]	250,157	10,95	16,9	336,505	28,99	44,5	449,117	48,96	75,6	730,683	60,33	93,2
25 [°C/min]	279,077	11,39	18,5	347,978	27,40	44,6	473,037	48,29	78,5	754,485	58,34	94,8

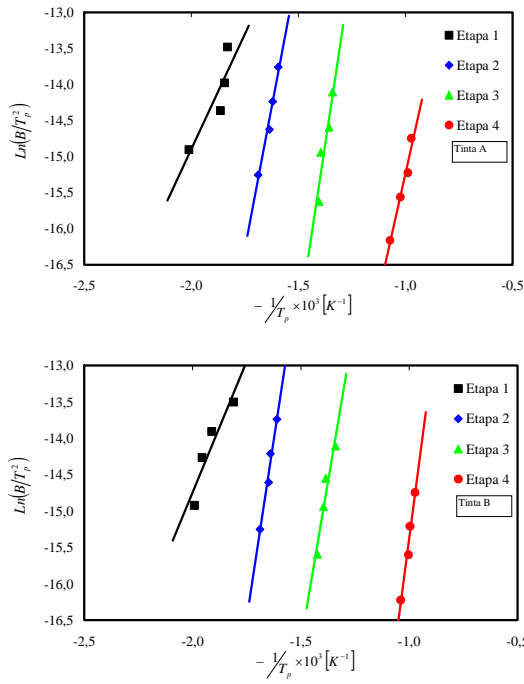


Fig. 7 – Resultados da aplicação do método de Kissinger aos resultados experimentais de TG da tinta A e B.

Os valores das energias de activação e do factor pré-exponencial são apresentados na Tabela 3.

O segundo método integral utilizado, método Flynn-Wall-Ozawa, é independente do mecanismo de degradação. A eq.(8) foi utilizada para determinar a energia de activação através da regressão linear de $1000/T$ para um grau de conversão constante e obtida pela inclinação da recta dada por $-0.457E/R$. Considerando a aproximação de Doyle, foram analisados os factores de conversão num intervalo de 5% a 60%. As curvas representativas do método são apresentadas nas Figuras 8 e 9 e os valores de E para as duas tintas em função do grau de conversão é apresentado na Tabela 4.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos determinados pelo método de Kissinger.

Etapa	Tinta A		Tinta B	
	E [KJ/mol]	A [s ⁻¹]	E [KJ/mol]	A [s ⁻¹]
1	53,095	761,53	60,089	5,375E+03
2	130,770	119,36E+07	163,031	1,096E+12
3	163,64	403,21E+07	146,034	2,453E+08
4	110,40	1883,20	188,309	3,244E+07

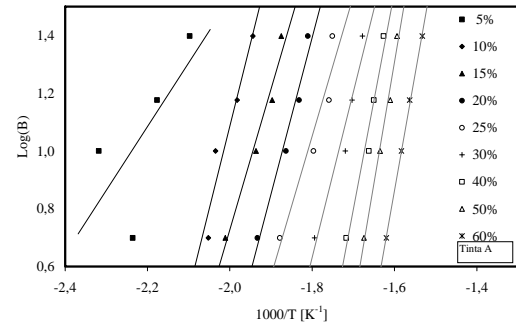


Fig. 8 – Resultados da aplicação do método de Flynn-Wall-Ozawa aos resultados experimentais de TG da tinta A.

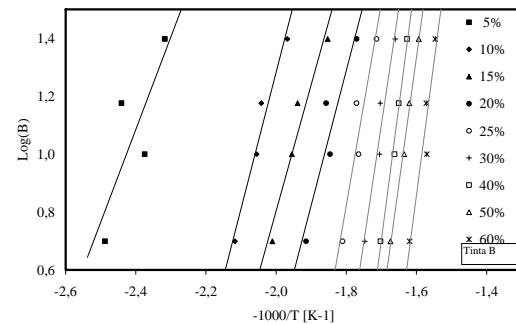


Fig. 9 – Resultados da aplicação do método de Flynn-Wall-Ozawa aos resultados experimentais de TG da tinta B.

Os valores de E obtidos pelo método de Flynn-Wall-Ozawa são superiores aos obtidos pelo método de Kissinger. Isto sugere os valores das energias de activação dependem dos diferentes modelos matemáticos considerados.

Tabela 4 –Energias de activação obtidas pelo método de Flynn-Wall-Ozawa.

Factor de Conv. α [%]	Tinta A E [KJ/mol]	Tinta B E [KJ/mol]
5	40,1387	58,1435
10	104,0976	85,6367
15	88,4753	79,5649
20	98,6749	84,7187
25	88,1048	126,9693
30	104,2196	147,3896
40	137,2268	168,4148
50	153,1782	159,4890
60	146,5468	167,5810

5- MÉTODO NUMÉRICO DE CÁLCULO DA PERDA DE MASSA

Encontradas as energias de activação e o factor pré-exponencial, é possível obter-se uma estimativa da perda de massa da tinta

intumescente quando exposta a uma solitação térmica.

Considerando que as etapas de decomposição são independentes, o mecanismo cinético pode ser descrito pela eq. (1). É assumido que cada etapa da decomposição é controlada por uma única energia de activação e os valores determinados para as quatro etapas podem ser utilizados para calcular a perda de massa do intumescente (Lefebvre et al, 2005).

Para a etapa i o factor de conversão pode ser obtido por: $g_i(\alpha_i) = (A/B)\Gamma_i$, em que Γ_i corresponde à solução do integral exponencial da temperatura. Após alguma manipulação matemática a fracção decomposta da etapa i é obtida por $\alpha_i = 1 - \exp(-A_i\Gamma_i/B)$.

A perda de massa devida à decomposição da etapa i é obtida pela equação (9).

$$m_{Li}(T) = (x_{0i} - x_{fi}) \left[1 - \exp\left(\frac{-A_i}{B} \Gamma_i\right) \right] \quad (9)$$

x_{0i} e x_{fi} representam a massa existente na amostra no início e no final da etapa i , conforme representado na Fig. 10. Desprezando a perda de massa inicial da amostra, evidenciada por um pico próximo dos 100 [°C], que corresponde essencialmente à evaporação de alguma água residual existente na amostra, e que possui pouco peso na perda de massa total, a primeira reacção inicia-se com uma massa inicial igual à massa inicial da amostra ($x_0 = m_0$). É também prescrito o valor da massa final da quarta etapa igual à massa do resíduo da amostra, equivalente à massa do material carbonoso produzido.

Considerando a contribuição das quatro etapas para a perda de massa, a variação da massa da amostra é determinada pela equação (10).

$$m(T) = (m_0 - x_1) \left[1 - \exp\left(\frac{-A_1}{B} \Gamma_1\right) \right] + \sum_{i=1}^2 (x_i - x_{i+1}) \left[1 - \exp\left(\frac{-A_{i+1}}{B} \Gamma_{i+1}\right) \right] + (x_3 - m_f) \left[1 - \exp\left(\frac{-A_4}{B} \Gamma_4\right) \right] + m_f \quad (10)$$

A variação da perda de massa foi determinada recorrendo ao programa Matlab 7.5. Numa primeira fase foram encontrados os valores óptimos de x_{0i} e x_{fi} através de um processo de optimização não linear sem constrangimentos, implementado no Matlab através da rotina “*fminsearch*”. O método de optimização é devido a Mamleev et al (2000a e 200b), que desenvolveu um algoritmo para o cálculo das constantes cinéticas, grau da reacção e contribuição de cada etapa, através da minimização do desvio médio quadrático entre as curvas experimentais e teóricas da perda de massa.

A metodologia aqui implementada, corresponde à determinação dos valores de massa x_{fi} , $i=1,2$ e 3. Foram utilizados os valores das constantes cinéticas determinadas pelo método de Kissinger e os valores iniciais de x_{fi} obtidos pela análise das curvas DTG, considerando o valor de massa em que $d^2m/dT^2 = 0$, como representado na Fig. 10.

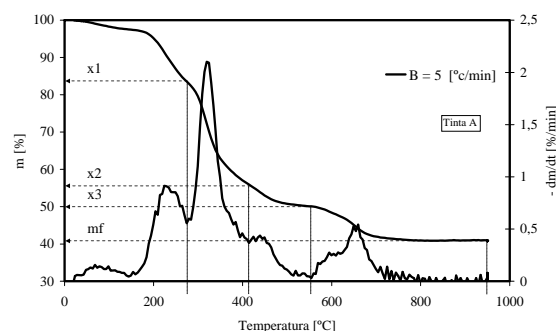


Fig. 10 – Representação dos valores de massa finais da etapa i utilizados no início do processo de optimização.

Os valores óptimos correspondem à minimização da função objectivo F , definida por:

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [m_{Ti}^{Exp} - m_{Ti}^{num}]^2 \quad (11)$$

N é o número de leituras de cada teste TG. A comparação entre os resultados experimentais e os obtidos por via numérica são apresentados na Fig. 11.

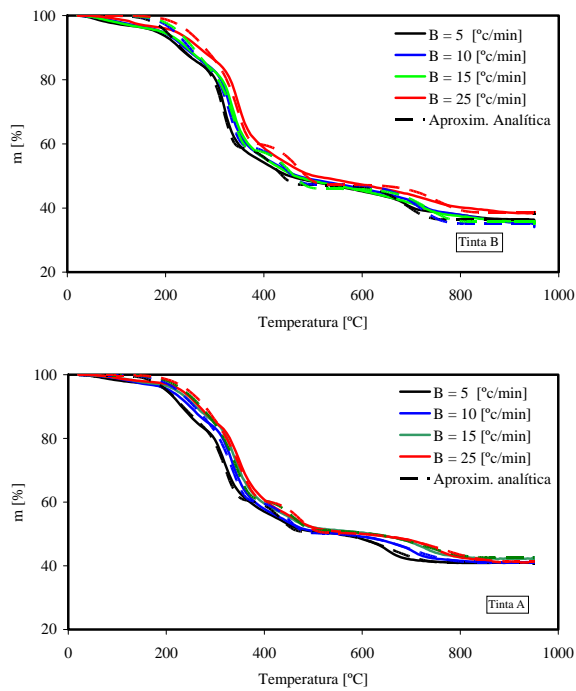


Fig. 11 – Comparação entre os resultados numéricos e experimentais da perda de massa das tintas A e B.

O modelo apresentado pode ser encarado como uma descrição física aproximada do comportamento, visto como um modelo de previsão da decomposição do material e adicionalmente de cálculo da camada carbonosa do intumescente.

6- CONCLUSÕES

Foi apresentado um conjunto de testes experimentais conduzidos num calorímetro de cone e de termogravimetria para análise do comportamento de tintas intumescente sob a acção térmica. Os resultados permitem concluir que a intumescência depende da espessura seca inicial de tinta e do fluxo de calor. Foram apresentados métodos analíticos de cálculo das constantes cinéticas que permitem obter uma previsão da perda de massa da tinta com a temperatura. Os valores das energias de activação encontradas diferem com o método utilizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores reconhecem o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do Projecto PTDC/EME-PME/64913/2006, “Assessment of Intumescent Paint

Behaviour for Passive Protection of Structural Elements Submitted to Fire Conditions” e da Bolsa de Doutoramento SFRH/BD/28909/2006. A contribuição dos produtores das tintas CIN e Nullifire, assim como o contributo do laboratório LEPAE (FEUP) na execução dos testes TG.

7- REFERÊNCIAS

- Bugajny M., Le Bras M., Bourbigot S., Delobel R., 1999, “Thermal behaviour of ethylene-propylene rubber/ polyurethane/ ammonium polyphosphate intumescent formulations—a kinetic study” *Polymer Degradation and Stability*, Volume 64, Issue 1, April 1999, Pages 157-163.
- Duquesne, S.; Bourbigot, S. Delobel, R., 2007, “Mechanism of fire protection in intumescent coatings”, *European Coatings Conference: Fire Retardant Coatings II*, Berlin, 2007.
- Flynn J.H. , Wall L.A., 1966, “General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers”, *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards —A. Physics and Chemistry* Vol. 70A, No. 6., 487-523.
- ISO 5660-1:2002, Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method), International Organization for Standardization, 2002.
- Kissinger H.E., 1957, “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis”, *Anal. Chem.*, 29 (11), 1702-1706.
- Lefebvre J., Vadim Mamleev V., Le Bras M., Bourbigot S., 2005 “Kinetic analysis of pyrolysis of cross-linked polymers”, *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005) 85-91.
- Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Šesták J., 2000b), “Thermogravimetric analysis of multistage decomposition of materials”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 4708.
- Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Šesták J., 2000a), “Modelling of nonisothermal kinetics in thermogravimetry”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 4708-4716.
- Mesquita, L.M.R.; Piloto, P.A.G.; Vaz, M.A.P.; Pinto, T.; 2009, “Decomposition of intumescent coatings: comparison between

- numerical method and experimental results”, *Acta Polytechnica: Journal of Advanced Engineering*, ISSN 1210-2709, Vol. 49, pp. 60-65, N°1/2009.
- Ozawa, T. 1965, “A new method of analyzing thermogravimetric data”, *Bulletin of the chemical society of Japan*, 38, 1881-1886.
- Senum G.I., Yang R.T., 1977, “Rational approximations of the integral of the Arrhenius function”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 11, Number 3 / June, 1977.
- Vyazovkin S., David Dollimore D. 1996, “Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids”, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1996, 36, 42-45