

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

ANGELO ABEL MACHADO PEREIRA HENRIQUE

**COMPORTAMENTO DE FILMES SECOS DE TINTAS ACRÍLICAS À
BASE D'ÁGUA EM CONDIÇÕES DE INCÊNDIO**

Porto Alegre
2022

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

COMPORTAMENTO DE FILMES SECOS DE TINTAS ACRÍLICAS À BASE D'ÁGUA EM CONDIÇÕES DE INCÊNDIO

ANGELO ABEL MACHADO PEREIRA HENRIQUE

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a BERENICE ANINA DEDAVID

COORIENTADOR: Prof. Dr. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

Esta tese foi realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, tem como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Janeiro 2022**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

COMPORTAMENTO DE FILMES SECOS DE TINTAS ACRÍLICAS À BASE D'ÁGUA EM CONDIÇÕES DE INCÊNDIO

CANDIDATO: ANGELO ABEL MACHADO PEREIRA HENRIQUE

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. BERENICE A. DEDAUID - ORIENTADORA

. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - COORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

**DR. ABRAHÃO BERNARDO ROHDEN - FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE REGIONAL DE
BLUMENAU**

**DRA. FELICIANE ANDRADE BREHM - PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL -
UNISINOS**

**DRA. SUZANA FRIGHETTO FERRARINI - UNIDADE SÃO FRANCISCO DE PAULA -
UERGS**

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/politecnica

Ficha Catalográfica

H519c Henrique, Angelo Abel Machado Pereira

Comportamento de Filmes Secos de Tinta Acrílica à Base d'água em Condições de Incêndio / Angelo Abel Machado Pereira Henrique. – 2022. 103.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Berenice Anina Dedavid.

Coorientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

1. tintas acrílicas à base d'água. 2. flamabilidade. 3. pirólise. 4. CO e CO₂. 5. resíduos. I. Dedavid, Berenice Anina. II. Pires, Marçal José Rodrigues. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051

Dê-me, Senhor, agudeza para entender, capacidade para reter, método e faculdade para aprender, sutileza para interpretar, graça e abundância para falar, acerto ao começar, direção ao progredir e perfeição ao concluir.

São Tomás de Aquino

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho acadêmico a minha esposa Gislene e a minha filha Ana Luiza com amor, carinho e respeito.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Gislene e à Ana Luiza pelo amor e carinho que me ajudam e apoiaram nessa aprendizagem academicamente, que projeta um futuro mais criativo.

Agradeço ao trabalho de orientação da Prof.^a Berenice em me conduzir na construção um pensamento acadêmico diferenciado.

Agradeço ao apoio e coorientação do Prof. Marçal.

Agradeço ao apoio e a confiança dos professores: Dr.^a Berenice, Dr. Eduardo, Dr.^a Eleani, Dr.^a Izete, Dr. Jairo, Dr. Marçal e Dr. Roberto; dos pesquisadores: Dr.^a Miriam, Dr.^a Beatriz e Dr. Wesley; das técnicas da secretaria do PGETEMA: Sr.^a Cláudia e Sr.^a Dayane; do Labelo: Dir. Israel, Eng. Gilvani e das Escolas de Ciências e Politécnica da PUCRS.

Agradeço a Deus por me dar forças físicas, mentais e espirituais, saúde e inteligência para encarar este desafio único em minha vida, na busca pelo conhecimento e pelo aprimoramento intelectual.

Agradeço à PUCRS e à CAPES pelo apoio e confiança em meu trabalho de pesquisa.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	6
AGRADECIMENTOS.....	7
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE SIGLAS	13
RESUMO.....	14
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	21
2.1. Objetivo principal.....	21
2.2. Objetivos específicos.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Tintas no Brasil.....	22
3.2. Conceitos básicos sobre tintas	23
3.3. Dinâmica do fogo	25
3.4. Análise térmica	34
3.4.1. Fase gasosa	35
3.4.2. Fase líquida	35
3.4.3. Calor de gaseificação	35
3.5. Cargas minerais	36
3.5.1 Argila montmorilonita - MMT	36
3.6. Agentes retardantes de chama.....	39
3.6.1. Aditivos retardantes	42
3.6.1.1. Boratos.....	44
3.6.1.2. Ignifugação química e tintas intumescentes.....	45
3.7. A toxicidade da fumaça.....	45
3.7.1. Monóxido de carbono – CO e do dióxido de carbono – CO₂.....	45

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1. Materiais.....	48
4.2. Preparação das amostras e seleção dos filmes de tintas.....	48
4.3. Testes de flamabilidade	49
4.4. Norma NBR 14892.....	50
4.4.1. Procedimento para o ensaio da NBR 14892	51
4.4.2. Ensaio de flamabilidade para a UL-94	52
4.4.2.1. Procedimento para ensaio da norma - UL-94 - método A - horizontal	53
4.5. Análise dos resíduos sólidos, líquidos e gasosos	55
4.5.1. Avaliação dos filmes de tintas por Análise Termogravimétrica.....	55
4.5.2. Sistema para coleta de gases, líquidos e sólidos	56
4.5.3. Avaliação dos gases por Cromatografia a Gás	58
4.5.4. Caracterização dos filmes de tintas em pré e pós queima.....	59
4.5.5. Avaliação por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-MS.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1. Características físicas dos filmes de tinta	61
5.1.1. Espessuras, massas e massas específicas.....	61
5.2. Ensaio normativo de flamabilidade	62
5.2.1. NBR 14892 – Testes de queima horizontal.....	64
5.2.2. Norma UL – 94 – testes de queima - método A - horizontal – HB	66
5.2.3. Norma UL – 94/01 – testes de queima – método B - vertical.....	66
5.3. Queima de tintas no equipamento de pirólise	67
5.4. Ensaio de TGA/DTG.....	68
5.5. Análises por Cromatografia a Gás - CG	74
5.5.1. Monóxido de carbono	80
5.5.2. Dióxido de Carbono.....	83
5.6. Avaliação dos resultados do MEV/FEG/EDS	86
5.7. Avaliação por ICP-MS	90
6. CONCLUSÕES	91
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
8. ANEXO	100

LISTA DE FIGURAS

Figura. 3.1. Composição das tintas base solvente e tintas base água para construção civil....	24
Figura. 3.2. Curva do fogo com suas etapas de desenvolvimento.....	28
Figura. 3.3. Ambiente de testes, pré (a) e pós (b) <i>flashover</i> – momento: 0 a 12 min e 49 s.	32
Figura. 3.4. O <i>flashover</i> , 722 °C, em ambiente preparado para testes – 12 min e 18 s.....	33
Figura. 3.5. Curva de incêndio padrão X curva de incêndio real.	34
Figura. 3.6. Fluxo da troca gasosa para o mecanismo de propagação da chama.	41
Figura. 4.1. Comparação entre os filmes de tintas para ensaios - NBR 14892 (a) e UL-94 (b).	49
Figura. 4.2. Dimensões padrão (em mm) para amostras para teste flamabilidade: pela NBR 14892 (a) e pela UL- 94 (b).....	50
Figura. 4.3. Esquema para o ensaio de flamabilidade horizontal, segundo a norma NBR 14892.	51
Figura. 4.4. Esquema para o ensaio de flamabilidade horizontal – UL-94 – Método A.....	53
Figura. 4.5. Esquema para o ensaio de flamabilidade vertical – UL-94 – Método B.	54
Figura. 4.6. Sistema de queima para coleta de gases e líquidos.	57
Figura. 5.1. Comparativos da extensão de queima das tintas A, B, C, D e E, pela NBR 14892.	65
Figura. 5.2. Extensão de queima sequencial das tintas – A, B, C, D e E pela NBR 14892. ..	65
Figura. 5.3. Curvas TGA/DTG dos filmes das tintas A, B, C, D e E.....	70
Figura. 5.4. Interposição de curvas TGA/DTG das tintas A, B, C, D e E.....	72
Figura. 5.5. Intensidades dos gases em ppm das tintas A, B, C, D e E.	76
Figura. 5.6. Resíduos finais das tintas A, B, C, D e E, pós queima.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela. 3.1. Pontos de fulgor e de ignição de alguns polímeros.	30
Tabela. 3.2. Capacidade de absorção de calor em 298 K.	43
Tabela. 4.1. Critérios de classificação do grau de flamabilidade.	52
Tabela. 4.2. Critérios de avaliação do teste de queima vertical.....	55
Tabela. 4.3. Critérios de classificação de flamabilidade.	55
Tabela. 5.1. Pesos e percentuais de perda de massas para as tintas A, B, C, D e E.	61
Tabela. 5.2. Espessuras, volume, massa e massa específica das tintas A, B, C, D e E.	62
Tabela. 5.3. Classificações de flamabilidade das amostras pelos métodos – NBR 14.892, UL-94 - HB – Método - A e UL-94 – Método - B.	63
Tabela. 5.4. Percentuais de líquidos, gases e de carvão em pirólise – tintas A, B, C, D e E...	68
Tabela. 5.5. Teor de sólidos dos filmes de tintas A, B, C, D e E - TGA/DTG.....	73
Tabela. 5.7. Concentrações de monóxido de carbono e dióxido de carbono (ppm) medidas em diferentes temperaturas.....	77
Tabela. 5.8. Gás de monóxido de carbono em ppm para o volume de 1 m ³	78
Tabela. 5.9. Gás de dióxido de carbono em ppm para o volume de 1 m ³	78
Tabela. 5.10. Sintomas e explosividade relacionados à concentração de CO em ppm.	83
Tabela. 5.11. Sintomas relacionados à concentração de CO ₂ em ppm.....	85
Tabela. 5.12. Percentuais atômicos das microanálises por EDS dos resíduos em pré queima.	89
Tabela. 5.13. Percentuais atômicos das microanálises por EDS dos resíduos em pós queima.	89
Tabela. 5.14. Limites de quantificação e detecção das amostras líquidas das tintas A, B, C, D e E.....	90

Tabela. 8.1. Variáveis para os cálculos.....	100
Tabela. 8.2. Gás de monóxido de carbono em ppm para o volume de 31,2 m ³	101
Tabela. 8.3. Gás de dióxido de carbono em ppm para o volume de 31,2 m ³	102

LISTA DE SIGLAS

CG	Cromatografia a Gás (<i>Gas Chromatography</i>)
DTG	Termogravimetria Derivada (<i>Derived Thermogravimetry</i>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
ISO	Organização Internacional de Normalização
ICP-MS	Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer</i>)
MEV/FEG	Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>)
NFPA	Associação Nacional de Proteção Contra Incêndio dos EUA (<i>National Fire Protection Association</i>)
NR	Norma Regulamentadora – Ministério do Trabalho e Emprego - MTE
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UL	<i>Underwriters Laboratories</i> - EUA

RESUMO

MACHADO PEREIRA HENRIQUE, ANGELO ABEL. **Comportamento de Filmes Secos de Tinta Acrílica à Base d'água em Condições de Incêndio**. Porto Alegre. 2022. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A crescente disponibilidade de novos materiais poliméricos para acabamentos e revestimentos usados na construção civil, muito deles combustíveis, tem impulsionado as pesquisas para aprimorar os protocolos de testes destes produtos, visando a prevenção de incêndio. Existem normas específicas para determinar a flamabilidade de materiais poliméricos, porém não existem normas específicas para filmes de tinta secos. A maioria dos testes analisam a flamabilidade do filme de tinta considerando a pintura sobre um substrato, isto é, sobre alvenaria, madeira ou gesso. Além disso, não existe uma metodologia simples para estimar o perigo tóxico da queima de filmes de tintas utilizadas como revestimento na construção civil. A maioria dos ensaios para revestimentos buscam analisar a densidade da fumaça gerada pelo material durante a queima e a densidade de particulados. Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo quantificar a emissão de dióxido e monóxido de carbono durante o aquecimento até a combustão de filmes de tintas acrílicas à base d'água, brancas, de marcas comerciais simulando uma condição de incêndio. Diversas técnicas foram utilizadas (TGA, CG, ICP-MS e MEV/FEG) incluindo os ensaios de flamabilidade e a coleta dos gases gerados durante o aquecimento até a combustão dos filmes em forno fechado. Nos ensaios de flamabilidade realizados conforme a NBR 14892 (método horizontal) uma de cinco amostra foi considerada não combustível e as outras quatro foram classificadas com autoextinguíveis. Resultados semelhantes foram obtidos nos ensaios em conformidade com a UL 94 – HB (método horizontal - A). Entretanto nos ensaios realizados em concordância com norma UL 94 – V0 (método vertical - B) todos os filmes foram considerados combustíveis. Essa discrepância não se observa nas temperaturas de pirolises, obtidas por TGA ao ar sintético, que ficaram entorno de 374 °C, para todas as tintas, indicando que métodos complementares devem ser utilizados para a obtenção flamabilidade no caso de filmes de tintas. Análise de cromatografia gasosa, realizada com os gases coletados no forno de pirolise, indicaram que de 50 a 200 °C não houve emissão de CO pelas tintas A, C e E. Porém, no intervalo de 50 a 200 °C, a tinta B emitiu de 198 a 399 ppm de CO e a tinta D de 371 e 407 ppm de CO. Essas quantidades estão acima da quantidade de CO permitidos para ambientes fechados pela NR 15. Acima de 50 ppm

de CO aparecem os primeiros sintomas fisiológicos como cefaleia e tontura. Por outro lado, todos os filmes de tintas analisados apresentaram baixas taxas de emissão de CO₂, menores que de 3900 ppm, que é quantidade de referência da NR 15 e menores que 50.000 que é a quantidade de referência para o começo de sintomas fisiológicos em ambientes fechados. Diante dos resultados obtidos e considerando que a temperatura máxima que o corpo humano suporta é de 127 °C por 20 min, conclui-se que apenas as tintas B e D irão contribuir para o aumento da toxicidade da fumaça gerada em um incêndio.

Palavras-chave: tintas acrílicas à base d'água, flamabilidade, pirólise, CO e CO₂, resíduos.

ABSTRACT

MACHADO PEREIRA HENRIQUE, ANGELO ABEL. **Behavior of water-based acrylic paint dry films under fire conditions.** Porto Alegre. 2022. Thesis. Master Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The growing availability of new polymeric materials for finishes and coatings used in civil construction, many of them combustible, has driven research to improve the testing protocols of these products, aiming at fire prevention. There are specific standards to determine the flammability of polymeric materials, but there are no specific standards for dry paint films. Most tests analyze the flammability of the paint film considering painting on a substrate, that is, on masonry, wood, or plaster. In addition, there is no simple methodology to estimate the toxic danger of burning paint films used as coatings in civil construction. Most tests for coatings seek to analyze the density of smoke generated by the material during burning and the density of particulates. Given this context, this work aims to quantify the emission of carbon dioxide and carbon monoxide during heating to combustion of commercial brands water-based, white acrylic paint films simulating a fire condition. Several techniques were used (TGA, CG, ICP-MS and MEV/FEG) including flammability tests and the collection of gases generated during heating to combustion of the films in a closed oven. In the flammability tests carried out according to NBR 14892 (horizontal method), one of five samples was considered non-combustible and the other four were classified as self-extinguishing. Similar results were obtained in tests in accordance with UL 94 – HB (horizontal method - A). However, in the tests carried out in accordance with UL 94 – V0 (vertical method - B) all films were considered combustible. This discrepancy is not observed in the pyrolysis temperatures, obtained by TGA in synthetic air, which were around 374 °C, for all paints, indicating that complementary methods must be used to obtain flammability in the case of paint films. Gas chromatography analysis, performed with the gases collected in the pyrolysis oven, indicated that from 50 to 200 °C there was no CO emission by inks A, C and E. However, in the range of 50 to 200 °C, the ink B emitted from 198 to 399 ppm of CO and ink D of 371 and 407 ppm of CO. These amounts are above the amount of CO allowed for closed environments by NR 15. Above 50 ppm of CO, the first physiological symptoms appear, such as headache and dizziness. On the other hand, all paint films analyzed showed low CO₂ emission rates, less than 3900 ppm, which is the reference quantity of NR 15, and less than 50,000, which is the reference quantity for the beginning of

physiological symptoms in environments closed. In view of the results obtained and considering that the maximum temperature that the human body can withstand is 127 °C for 20 min, it is concluded that only paints B and D will contribute to the increase in the toxicity of the smoke generated in a fire.

Keywords: water-based acrylic paints, flammability, pyrolysis, CO and CO₂, solid waste.

1. INTRODUÇÃO

As tintas são consideradas o principal revestimento para a construção civil, tem custo reduzido e são fáceis de aplicar. Além, do papel decorativo, a principal função da pintura é proteger o substrato, facilitar a higienização dos ambientes, evitando que fungos e bolores se instalem nas paredes. A pintura, também estabelece uma barreira hídrica, diminuindo aos efeitos da umidade nos ambientes, controla a luminosidade do espaço e influi psicologicamente sobre as pessoas através da cor.

O Brasil é um dos seis maiores mercados mundiais para tintas para a construção civil. As tintas fabricadas no Brasil são destinadas a uma série de aplicações porque são formuladas com tecnologia de ponta, comparável àquelas dos centros mais avançados de produção (ABRAFATI, 2020).

Segundo Fazenda (2005) e Nootens (2002) a tinta é uma composição viscosa, constituída de um ou mais componentes dispersos, que ao sofrer o processo de cura, quando estendida como uma película fina, forma um filme aderente ao substrato. A resina é o principal componente não volátil das tintas. A resina é responsável por atribuir ao filme o maior número de características e propriedades, tais como: brilho, dureza, flexibilidade, adesão, resistência mecânica e química. As resinas mais utilizadas na formulação das tintas comerciais são as sintéticas, como as acrílicas, alquídicas e epóxi. Além da resina, outros componentes não voláteis são incorporados na formulação das tintas entre eles os pigmentos que conferem a cor, opacidade, poder de cobertura, proteção anticorrosiva, entre outros efeitos para a pintura. Os aditivos são ingredientes adicionados de 1 a 3% para melhorar ou atribuir algumas outras propriedades para o filme. Utilizados como auxiliares nas diversas fases de fabricação, os aditivos influenciam na manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme aplicado. Os solventes são os componentes voláteis que possuem baixo ponto de ebulição, sendo utilizados para controlar a solubilidade e a viscosidade da resina. A correta seleção dos solventes implica no bom desempenho da tinta durante e após sua aplicação.

As cargas não voláteis, por sua vez, são pós de natureza inorgânica, geralmente quimicamente inertes, que servem para densificar a tinta e atribuir melhorias em algumas propriedades do produto. As cargas têm como atribuição diminuir o custo da tinta, ajustar o brilho, aumentar sólidos e dureza, aumentar a resistência à abrasão e modificar as propriedades reológicas das tintas. As cargas mais empregadas são o carbonato de cálcio, talco, mica, barita, quartzo entre

outras, sendo que alguns destas cargas diminuem a temperatura de degradação térmica das tintas, deixando a pintura mais resistente ao calor.

Segundo a NBR 14432, tanto os edifícios comerciais quanto os residenciais devem atender aos rígidos regulamentos de segurança durante qualquer projeto de construção. Um dos requisitos é a segurança contra incêndio dos produtos utilizados nos revestimentos internos e externos. Assim como os revestimentos utilizado na construção civil, as tintas devem ser avaliadas e classificadas quanto a sua atuação no caso de incêndio.

O aumento do uso de polímeros em produtos utilizados pela indústria da construção civil e do mobiliário em geral ao longo das últimas décadas tem como consequência um maior risco de incêndios. Pode-se considerar que a fumaça produzida em incêndios nos dias de hoje apresenta riscos diferentes daqueles de algumas décadas atrás. A queima de produtos que poliméricos tem o potencial de produzir rapidamente fumaça densa (aerossóis de partículas de fuligem), calor intenso (vapor d'água), líquidos inflamáveis e gases tóxicos (REISEN, 2011; WAKEFIELD,2010).

Os filmes de tintas aplicados como revestimento são considerados um elemento combustível e, portanto, se degradam com o calor gerando fumaça (ANGHINETTI, 2011). Atualmente se observa um aumento considerável de novas formulação para tinta e isso implica que eles devem ser testados quanto a sua atuação em um incêndio. Porém, não existem normas específicas para avaliar o índice de quanto uma pintura pode ser inflamável, ou seja, a sua flamabilidade sem considerar o substrato. Alguns autores, avaliam a flamabilidade de uma pintura depositada sobre um substrato conhecido (madeira, concreto, MDF ou gesso) utilizando um forno horizontal denominado de Túnel Steiner, estabelecido pela norma ASTM E 84 ou em um calorímetro de cone como na norma ASTM E 1354-17 (DE SILVA et al., 2017). Outros pesquisadores, como Li e colaboradores (2015) utilizam sistemas experimentais com placas de papel.

A norma ASTM E 84 define um teste padrão-americano para características de queima de superfície de materiais de construção. A amostra é aquecida até a combustão em que permite determinar o índice de propagação da chama e a densidade da fumaça.

Por outro lado, existem vários testes de flamabilidade para polímeros e todos são muito semelhantes, pois orientam a amostra-teste horizontal ou verticalmente e a colocam na câmara de teste sobre chama com um bico de Bunsen por um tempo especificado. A flamabilidade é classificada pelo tempo ou a distância que a chama se propaga na amostra. A norma NBR 14892 e as normas UL 94 – HB - horizontal e V0 - vertical do laboratório americano de controle de qualidade da Underwriters Laboratories, que examinam a flamabilidade e o comportamento perante o fogo

dos materiais plásticos, são todas semelhantes a ASTM D635 e a ISO 3795. Neste trabalho consideramos o filme seco das tintas acrílicas com materiais poliméricos para o teste de flamabilidade.

Segundo Seito e colaboradores (2008) A toxidade da fumaça depende dos componentes dos materiais envolvidos no incêndio. Observa-se que não existe uma metodologia simples para estimar o perigo tóxico da queima de filmes de tintas, utilizadas como revestimento na construção civil. A maioria dos ensaios para revestimentos buscam analisar a densidade da fumaça gerada pelo material durante a queima e a densidade de particulados. Sabe-se que, os principais produtos da degradação de tintas poliméricas são o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO₂). Além destes, o gás cianídrico, cianeto ou cianureto de hidrogênio (HCN), gás clorídrico (HCl), os óxidos de nitrogênio NO_x e o gás sulfídrico (H₂S) (WAKEFIELD, 2010).

Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho é quantificar a emissão de dióxido e monóxido de carbono durante o aquecimento até a combustão de filmes de tintas acrílicas à base d'água, brancas, de marcas comerciais/sem substrato, simulando uma condição de incêndio. Comparar e discutir a validade dos resultados obtidos sobre a flamabilidade de filmes de tintas brancas, acrílicas a base d'água quando aplicada a norma brasileira, NBR 14892 – Flamabilidade Horizontal com as normas americanas UL 94 HB para queima horizontal e UL 94 V0 para queima vertical, ambas indicadas para filmes poliméricos. E assim, recomendar a norma mais adequada para os ensaios de flamabilidade de filmes de tinta. Indicar as possíveis consequências da combustão de tintas acrílicas na condição de incêndio sobre as pessoas, quantificado o volume de CO e CO₂ com objetivo de indicar tinta mais inerte na condição de incêndio.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo principal

O objetivo principal desta tese é quantificar a emissão de dióxido e monóxido de carbono durante o aquecimento até a combustão de filmes de tintas acrílicas à base d'água, brancas, de marcas comerciais/sem substrato, simulando uma condição de incêndio.

2.2. Objetivos específicos

- Comparar e discutir a validade dos resultados obtidos sobre a flamabilidade de filmes de tintas brancas, acrílicas à base d'água, quando aplicada a norma brasileira, NBR - 14892 – Flamabilidade Horizontal com as normas americanas UL-94 HB para queima horizontal e UL-94 V0 para queima vertical, ambas indicadas para filmes poliméricos.

- Obter as temperaturas de início da degradação e da pirolise dos filmes de tinta analisados, com o objetivo de estabelecer a temperatura ideal de coleta da fumaça, gerada durante o aquecimento dos filmes em forno fechado.

- Indicar as possíveis consequências da combustão de tintas acrílicas à base d'água, de marcas comerciais, na condição de incêndio sobre as pessoas, quantificado o volume de CO e CO₂, com objetivo de indicar tinta mais inerte na condição de incêndio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Tintas no Brasil

O Brasil é um dos seis maiores mercados mundiais para tintas. Fabricam-se no país, tintas destinadas a todas as aplicações, com tecnologia de ponta e grau de competência técnica comparável à dos mais avançados centros mundiais de produção. Há centenas de fabricantes, de grande, médio e pequeno porte, espalhados por todo o país. Os dez maiores fabricantes respondem por 75% do total das vendas. Os grandes fornecedores mundiais de matérias-primas e insumos para tintas estão presentes no país, de modo direto ou através de seus representantes, juntamente com empresas nacionais, muitas delas detentoras de alta tecnologia. O faturamento líquido do setor em 2020, com as exportações foi de US\$ 130 milhões, de um volume produzido de 1,623 bilhões de litros. Onde o segmento em que representa maior relevância e ocupa cerca de 83,4% do volume total de tintas produzidas pelo setor de tintas é o imobiliário. (ABRAFATI, 2020).

É muito difícil estabelecer uma data exata para o surgimento da tinta, mas, existem indícios que foi desenvolvida para que o homem das cavernas pudesse expressar os seus pensamentos, emoções e a cultura de seu povo. Diante disso, temos que a primeira tinta desenvolvida pelo homem foi uma tinta gráfica (ANGHINETTI, 2012). Estas tintas eram constituídas com uma mistura de cal, carvão, gordura, sangue, seiva vegetal, restos de flores entre outros materiais.

Contudo, o acontecimento mais importante no campo dos revestimentos protetores, desde a Segunda Guerra Mundial, foi o rápido desenvolvimento das tintas à base d'água ou tintas látex. O desenvolvimento maior ocorreu na linha de tintas decorativas, porém também ocorreu nas linhas de manutenção e industrial. Este desenvolvimento foi possível graças à disponibilidade de novos materiais, principalmente as resinas em emulsão (VERKHOLANTSEV, 2001).

No Brasil, a primeira fábrica de tinta foi em Blumenau, Santa Catarina, datada de 1886. Mas, foi durante a Primeira e a Segunda Guerra Mundiais, período considerado pelos historiadores, bastante fértil para ciência, que químicos desenvolveram novos pigmentos e resinas sintéticas. Esses pigmentos e veículos substituíram os ingredientes das tintas, como óleo de linhaça, necessário para fins militares. As tintas empregavam óleo de linhaça, pigmentos e um elemento volátil com grande poder de cobertura (DONADIO, 2011; ANGHINETTI, 2012).

No final da década de 1950, químicos criaram tintas especiais para pintura de exteriores, novos tipos de esmaltes para acabamento de automóveis e tintas à prova de gotejamento para superfícies externas e internas. A partir dos anos 1950 a indústria nacional se desenvolveu com

utilização de muitas resinas sintetizadas, surgindo assim, as tintas para diversas aplicações (DONADIO, 2011; ANGHINETTI, 2012).

Na década de 60, a pesquisa continuada com resinas sintéticas conferiu às tintas maior resistência contra substâncias químicas e gases. Foi nessa época, que as tintas fluorescentes se popularizaram. Devido à descoberta de envenenamento, por chumbo, de muitas crianças após terem comido lascas de tinta seca, na década de 1970, os governos de alguns países impuseram restrições ao conteúdo de chumbo nas tintas de uso doméstico, limitando-o a cerca de 0,5% (DONADIO, 2011; ANGHINETTI, 2012).

Autores como DONADIO (2011) e ANGHINETTI (2012) mostram que a tendência da indústria de tintas decorativas é pelo uso de tintas base água em substituição aos sistemas base solvente por diversas razões. Entre elas, cabe destacar a aceitação do consumidor pela facilidade de limpeza e desempenho do produto, custo e, também, questões ambientais devido a menor quantidade de orgânicos voláteis presentes na sua composição.

3.2. Conceitos básicos sobre tintas

Neste capítulo serão discutidos alguns conceitos básicos sobre as tintas, como a dinâmica do fogo, as análises térmicas, as cargas minerais, a toxicidade da fumaça, os agentes retardadores de chama, os agentes ignifugantes e os intumescentes.

Os conceitos apresentados são voltados para tintas obtidas a partir de emulsões de polímeros acrílicos, formuladas para decoração e proteção de substratos inorgânicos como alvenaria.

Existe uma crescente gama e disponibilidade de materiais de acabamento e revestimento usados na construção civil, entre eles as tintas acrílicas à base d'água. Os revestimentos à base de água são excelentes alternativas aos revestimentos à base de solvente, pois são baratos e têm maior potencial para reduzir pegadas de carbono, emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e a dependência de petróleo como matéria-prima (PARVATE *et al.*, 2019). Com isso, as emulsões acrílicas encontraram ampla uso na moderna tecnologia de revestimentos (PARVATE *et al.*, 2019).

Com a rápida penetração de materiais poliméricos na indústria de construção, a inclusão de retardantes de chamas nestes materiais tem se tornado importante tanto para o consumidor como para os órgãos governamentais. Os produtos que contêm retardantes de chama como aditivos devem exibir propriedades de resistência à chama adequada sem sacrificar aparência ou propriedades físicas (IKEMATSU, 2007).

Os compostos básicos da tinta são: resinas, pigmentos, solventes e aditivos, que melhoram a qualidade da tinta e suas propriedades (IKEMATSU, 2007; CÁRDABA, 2021), sendo que a

proporção de distribuição destes compostos varia com o tipo de acabamento e aplicação que é desejada (IKEMATSU, 2007). A (figura. 3.1) mostra uma comparação entre os compostos das tintas à base de solvente e das tintas à base d'água.

Figura. 3.1. Composição das tintas base solvente e tintas base água para construção civil.



Fonte: (IKEMATSU, 2007)

Segundo FAZENDA (1995), tinta é uma composição geralmente líquida e viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerado líquido, que ao sofrer um processo de cura, quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar os mais variados substratos como madeira, metal, reboco, concreto, plástico, telhados, pisos, entre outros.

- **Resina:** é a parte não volátil, que possui como função ser formador de filme, sendo também chamado de veículo, agregante ou *binder*. Sem a presença da resina, todos os demais componentes da tinta não teriam aderência ao substrato. A resina atribui à tinta o maior número de características e propriedades, tais como brilho, dureza, flexibilidade, adesão, resistência mecânica e química. A escolha da resina correta é a chave para a formulação de uma boa tinta. A resina normalmente denomina o tipo de revestimento, ou seja, acrílico, alquídico ou epóxi. Antigamente as resinas eram à base de compostos naturais, vegetais ou animais. Atualmente são obtidas através da indústria química ou petroquímica, originando as resinas sintéticas, que são polímeros que conferem às tintas propriedades de resistência e durabilidade superiores às antigas (PILZ *et al.*, 2004).

- **Pigmento:** é o material sólido, orgânico ou inorgânico, finamente dividido e insolúvel no meio, cuja finalidade é conferir cor, opacidade, poder de cobertura, proteção anticorrosiva, entre outros efeitos (PILZ *et al.*, 2004).

- **Aditivos:** ingredientes que são adicionados em pequena quantidade na tinta, em geral de 1 a 3%, proporcionando características especiais ou melhoria nas propriedades. São utilizados como

auxiliares nas diversas fases de fabricação, influenciam na manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme aplicado. São exemplos de aditivos: secantes, antisedimentantes, niveladores, antipele, antiespumantes, espessantes, plastificantes, biocidas, surfactantes ou tensoativos, os retardantes de chama, entre outros (PILZ *et al.*, 2004).

- **Solvente:** é um líquido volátil, geralmente de baixo ponto de ebulição, utilizado para solubilizar a resina e conferir viscosidade adequada ao produto. A correta seleção dos solventes implica em boas propriedades da tinta líquida e bom desempenho após a aplicação (PILZ *et al.*, 2004).

- **Cargas:** são pós de natureza inorgânica que servem para melhorar algumas características do revestimento, porém, sem conferir cor nem opacidade. Na sua maioria são quimicamente inertes e beneficiadas em diversas faixas granulométricas de acordo com a aplicação desejada. As cargas têm como atribuição baratear a tinta, ajustar o brilho, aumentar sólidos e dureza, aumentar a resistência à abrasão e modificar as propriedades reológicas da tinta. As cargas mais empregadas são carbonato de cálcio, talco, mica, barita, quartzo, entre outros (PILZ *et al.*, 2004).

3.3. Dinâmica do fogo

Há milênios o homem convive com o fogo e utiliza como um elemento auxiliar, importante no seu dia a dia. Conseguiu criá-lo, dominá-lo e utilizá-lo para aquecimento, iluminação, cozimento, geração de energia e muitos outros fins. E por vez, foge ao seu controle, transformando-se em um incêndio que pode causar lesões, mortes e grandes prejuízos materiais.

A vida moderna aumenta os riscos de incêndio, pelas maiores concentrações humanas, edificações mais próximas e altas, concepções arquitetônicas que favorecem a propagação do fogo, materiais decorativos de fácil combustão e pela proliferação e concentração de máquinas e de equipamentos de toda espécie (BRENTANO, 2011).

Existe uma crescente disponibilidade de materiais de acabamento e revestimento usados na construção civil, entre eles as tintas acrílicas à base d'água. Esses revestimentos de tintas são produtos à base de polímeros acrílicos e possuem ampla utilidade em nossas vidas, por serem de baixo custo e de fácil processamento, mas eles são inflamáveis quando expostos ao risco de incêndio (ZHANG *et al.*, 2021).

O fogo em um começo de incêndio pode crescer e se espalhar de um cômodo para outro no prédio, ou de um prédio para outro, em uma área, isto devido à falha nos esforços de contenção. As probabilidades de propagação de incêndio em um edifício são resultado da falha dos elementos de contorno. O elemento de limite falharia se a sua classificação de resistência ao fogo, não fosse alta

o suficiente para suportar um incêndio, no compartimento totalmente desenvolvido. Os resultados da análise da causa da queima de grandes edifícios mostram como o fogo se espalhou rapidamente para todas as partes do edifício como em uma parede, divisória feita de material combustível (TAMBUNAN *et al.*, 2017).

O homem tem a capacidade de controlar o fogo, mas, para fazer isso com competência, é necessário conhecer toda a sua dinâmica (BRENTANO, 2011).

Nas definições do fogo pode-se citar a combustão que é uma reação química que consiste na combinação de materiais combustíveis (sólido ou líquido) com o comburente (oxigênio do ar), que quando ativado por uma fonte de calor (pequena chama, fagulha ou contato com uma superfície aquecida), inicia uma transformação química, o fogo, com a produção de mais calor, que propicia ao prosseguimento da reação, desencadeando um mecanismo reacional, chamado de reação química em cadeia. Tendo a produção de calor, serão liberados: fumaça, gases tóxicos e inflamáveis, além de outros resíduos (BRENTANO, 2011). Os produtos derivados da combustão do fogo geram consequências previsíveis (BAYON, 1978).

As chamas formam a parte espetacular e visível do fogo, iluminam e atraem as pessoas. A fumaça, pelo contrário, impede a visibilidade, provoca pânico, dificulta a saída e a aproximação para o combate ao fogo, intoxica e asfixia, corrói objetos frágeis. Os gases são invisíveis, podem ser tóxicos, inodoros e sua difusão provoca a propagação do fogo (NFPA-101, 2001). Com a utilização cada vez maior, na quantidade de materiais sintéticos, usados nos revestimentos de construções, aumentou a quantidade de produtos gasosos prejudiciais ao homem em uma situação de incêndio. A fumaça e os gases tóxicos são responsáveis por mais de 80% das mortes em incêndios (NFPA, 2001).

A toxicidade ao fogo é dependente de cenário e material, já o comportamento da combustão e os rendimentos de produtos particularmente tóxicos, dependem mais fortemente em alguns fatores-chave: composição do material, combustível e ar, em razão de equivalência, temperatura e concentração de oxigênio, geralmente o mais importante (GIEBUŁTOWICZ *et al.*, 2017).

O calor aquece o ar chegando a altíssimas temperaturas, provocando a propagação do calor do fogo através da combustão espontânea de certos materiais e a deformação e a perda de resistência de outros (SHOTORBAN *et al.*, 2018).

Para que haja a existência do fogo deve haver simultaneamente a concorrência de três elementos essenciais: material combustível, comburente (oxigênio do ar) e uma fonte de calor, isto forma o triângulo do fogo. Contudo para existir a propagação deste fogo após a sua ocorrência, deve haver a transferência de calor, molécula a molécula, gerando uma combustão cíclica, e com isso,

dando origem a um quarto elemento chamado de reação química em cadeia, onde com este último elemento passam-se a ter o quadrado do fogo (SHOTORBAN *et al.*, 2018).

Com o impacto dos mecanismos de transferência de calor no fogo em geral, onde o comportamento continua a ser uma área de estudo, relativamente pouco foi feito para examinar a importância relativa da convecção e fluxo de calor radiativo na pirólise inicial e subsequente ignição de combustíveis sólidos finos. Esses processos precedem o desenvolvimento e espalhamento do fogo e desempenham um papel significativo na propagação das chamas (SHOTORBAN *et al.*, 2018).

Na flamabilidade dos materiais à prova de fogo, um dos atributos mais importantes para a avaliação é a segurança de propagação do fogo. Tendo como bases, a velocidade de propagação da chama, o calor gerado ao queimar, o volume e a concentração de fumaça e a sua toxicidade. Estes requisitos para os materiais à prova de fogo, visam controlar a fumaça e as chamas, evitam a propagação do fogo, ganhando tempo para evacuação e extinção do fogo, tendo como propósito, minimizar as mortes e os danos materiais (JIANG *et al.*, 2017).

No estudo da combustão clássica, para os materiais finos e combustíveis, assume-se que, antes da ignição, toda a umidade se evapora dos materiais, a uma temperatura próxima do ponto de ebulição da água, com isso, quando uma mistura combustível é gerada pelos gases de pirólise, a ignição ocorre logo após a evaporação da umidade. (SHOTORBAN *et al.*, 2018).

Ao relacionarmos a eficiência dos índices de perigo em relação ao comportamento do fogo, existem maiores correlações entre a profundidade de queima e a taxa de propagação, mais correlacionada também, devem expressar efeito conjunto do vento e da umidade no material combustível fino. As relações entre índices de perigo, comportamento de fogo e umidade do material combustível são pouco estudadas (TORRES *et al.*, 2018).

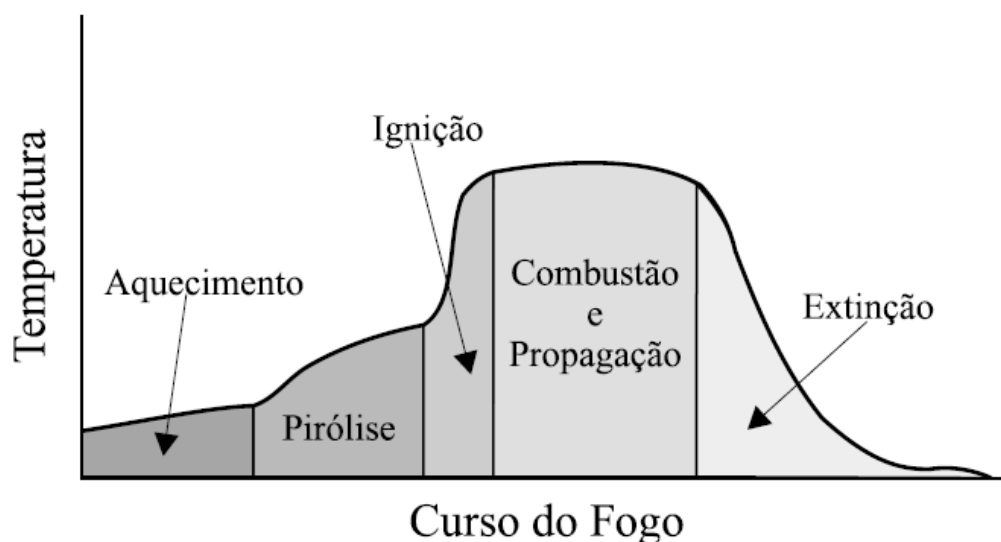
No entanto, como os polímeros acrílicos são amplamente utilizados em formulações de revestimentos industriais, por causa de suas excelentes propriedades, como: durabilidade, estabilidade térmica, resistência a solventes, brilho e retenção de cor, resistência ao calor e à corrosão e à resistência mecânica. Eles são, por essa razão, mais utilizados como revestimentos. Com tudo, algumas deficiências dos revestimentos acrílicos são limitadas a sua aplicação, por exemplo, baixa adesão a substratos porosos e água insuficiente para permitir sua drenagem da superfície. Assim, a incorporação de cargas, como óxido de grafeno funcional, nanopartículas de dióxido de titânio, argilas bentoníticas, foram usadas para melhorar as propriedades mecânicas, propriedades térmicas e de barreira de revestimentos à base de acrílico (CATARINA *et al.*, 2017).

Então, tem-se que um polímero acrílico é uma molécula grande ou macromolécula, composta de muitas subunidades repetidas. Os polímeros variam de sintéticos plásticos, tais como poliestireno para biopolímeros naturais, tais como DNA e proteínas que são fundamentais para a estrutura e função biológica. Um polímero é feito principalmente de átomos de hidrogênio e carbono, arranjado em longas cadeias. Atualmente, os materiais poliméricos mais amplamente utilizados em aplicações sobre substratos diversos são: PVDF (fluoreto de polivinilideno), Teflon ou PTFE (politetrafluoretileno), PP (polipropileno), PE (polietileno), PC (policarbonato), PPS (sulfeto de polifenileno) e PPO (polifenileno) óxido (CATARINA *et al.*, 2017).

As propriedades térmicas e mecânicas dos materiais poliméricos são importantes ao considerá-los em novo trocador de calor em projetos. Estas propriedades incluem condutividade térmica, capacidade de troca de calor, temperatura operacional máxima (termoplásticos amolecimento por aquecimento), coeficiente de dilatação térmica, resistência à tração, módulo de tensão e densidade (CHEN *et al.*, 2016).

No processo de queima dos materiais, incluindo os polímeros, podem ser divididos em cinco etapas: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e propagação, e extinção. Conforme mostra a curva de crescimento do fogo (figura. 3.2) e as demais descrições das etapas I, II, III, IV e V, deste processo de queima, logo abaixo.

Figura. 3.2. Curva do fogo com suas etapas de desenvolvimento.



Fonte: (LOUGHBROUGH, 1991).

Etapa I: Aquecimento

Calor de uma fonte externa é fornecido ao material que progressivamente tem a temperatura aumentada. A transferência de calor pode se dar por contato direto com chama, por contato com gases quentes ou ainda por condução através de um corpo sólido. Os principais fatores envolvidos nesta etapa são: calor específico, condutividade térmica e calor latente envolvido em eventuais mudanças de fase (GALLO *et al.*, 1998).

Etapa II: Pirólise

Os diferentes componentes do material polimérico atingem suas temperaturas de decomposição e começam a liberar uma ou mais das seguintes substâncias:

- Gases combustíveis, tais como alcanos, alcenos, formaldeído e monóxido de carbono;
- Gases não combustíveis, tais como vapor d'água e dióxido de carbono;
- Gases corrosivos, tais como cloreto de hidrogênio e brometo de hidrogênio;
- Líquidos usualmente fragmentos das cadeias poliméricas;
- Partículas sólidas tais como fuligem, fibra de vidros e cargas minerais e
- Radicais livres.

As diferentes combinações físicas destas substâncias é que darão origem à fumaça (GALLO *et al.*, 1998).

O principal fator envolvido nesta etapa é a temperatura de início de pirólise de cada componente. Na maioria dos casos, a pirólise ocorre por um mecanismo de radicais livres, iniciado por traços de oxigênio ou outras impurezas oxidantes, que são incorporadas pelos polímeros durante seu processamento.

O processo envolve a formação de grupamentos hidroperóxidos, (ROOH), cuja decomposição produz as espécies altamente reativas H. e HO.

Na presença de oxigênio em concentração suficiente, formam um ciclo fechado, que acelera o processo, dado que as mesmas ocorrem em altas velocidades. O resultado é a formação de grande número de diferentes espécies químicas, tais como: variados hidrocarbonetos de baixo peso molecular e os radicais livres altamente reativos H. e HO. Tais espécies se dirigem à chamada zona de queima gasosa onde se inicia a etapa de Ignição (GALLO *et al.*, 1998).

Etapa III: Ignição

À medida em que se difunde o calor para o interior, a partir da superfície do material polimérico, os produtos da pirólise encontram-se com oxigênio, que se difunde em sentido contrário, na zona de queima gasosa. Nessa zona as condições de temperatura e concentração de gases

combustíveis e de oxigênio atingem níveis tais que permitem a ignição por intermédio de uma fonte externa de calor ou, se a temperatura for suficientemente alta, por autoignição. A temperatura na qual o primeiro fenômeno ocorre é denominada ponto de fulgor, enquanto a temperatura na qual o segundo ocorre é denominada ponto de ignição. Os principais fatores que influenciam esta etapa são as temperaturas de ignição e de autoignição e o chamado índice de oxigênio, definido como a concentração mínima de oxigênio necessária para sustentar a combustão (GALLO *et al.*, 1998).

No ponto de fulgor ou *flash point*, temos a menor temperatura em que um combustível começa a liberar vapores, em quantidade suficiente, para formar uma mistura ideal de inflamabilidade e torna-se inflamável ao encontrar uma fonte externa de calor. Como característica, no ponto de fulgor, não existe quantidade suficiente de liberação de gases para que a combustão seja mantida.

Por mistura ideal de inflamabilidade, para a obtenção do ponto de fulgor, entenda-se a quantidade de gás ou vapor misturada com o ar atmosférico, que é suficiente para iniciar uma inflamação em contato com uma fonte de calor (isto é, a queima abrupta do gás ou vapor), sem que haja a combustão do combustível emitente. Um outro detalhe verificado é que, ao retirar-se a fonte de calor, acaba a inflamação (queima) da mistura (NFPA-30, 2012).

Através do ponto de fulgor distinguem-se os líquidos combustíveis e inflamáveis, de acordo com norma regulamentadora do Ministério do Trabalho e Emprego da Norma Regulamentadora - 20, que trata sobre a segurança e saúde no trabalho com inflamáveis e combustíveis (MTE, 2012).

Na (tabela. 3.1) são apresentados os pontos de fulgor e de ignição de alguns polímeros ao qual tornam-se relevantes suas apresentações, em decorrência dos gases de pirólises que são precedidos e que servirá de referência ao estudo da combustão clássica, para os materiais finos e combustíveis, ao relacionarmos a eficiência dos índices de perigo ao comportamento do fogo (STUART, 1990).

Tabela. 3.1. Pontos de fulgor e de ignição de alguns polímeros.

Polímero	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Ignição (°C)
Polietileno	340	350
Polipropileno	320	350
Poliestireno	350	490
Poli (cloreto de vinila)	390	450
Poli (tetrafluoretileno)	560	580
ABS	390	480
Poli (metil metacrilato)	300	430

Poliacrilonitrila	480	560
Poliamida 6	420	450
Poliamida 66	490	530
Poliuretano, Espuma Rígida	310	415
Algodão	210	400

Fonte: (STUART, 1990).

Etapa IV: Combustão e propagação

Com a combustão existirá a propagação dos radicais livres gerados na pirólise que desempenham importante papel na etapa de ignição, desencadeando reações de combustão altamente exotérmicas, cujo calor liberado dá início a um processo denominado retroalimentação térmica. Tal mecanismo sustenta os processos de pirólise e ignição enquanto houver material combustível disponível. Nesta etapa o fogo se propaga através da superfície do material atingindo outras regiões e tornando o processo da queima absolutamente irreversível (GALLO *et al.*, 1998).

As principais direções da propagação do fogo são as seguintes: se espalha pela superfície, geralmente queima de uma extremidade para outra e do fundo para o topo da carga combustível; se o fogo começar na superfície, o fogo rapidamente se espalhará da superfície para o centro; se o fogo acender-se espontaneamente, o fogo se espalhará de dentro para fora; distribuídos em grande escala e ventos fortes, o fogo se espalhará rapidamente de uma carga combustível para outra ou simultaneamente (MA, 2014).

Na região do crescimento do fogo, após a região da ignição, tem-se o chamado *flashover* que dependendo do material queimado, teremos uma variação de temperatura que poderá variar para mais de 600 °C e podendo chegar aos 750 °C (JANSSENS, 2000), na (Figura. 3.3), existe um exemplo onde é mostrada a curva real de um incêndio, com o *flashover* ocorrendo em temperatura de 600 °C, no tempo de 12 minutos, que ao ser comparada a curva padrão de incêndio à curva real de um incêndio, em que existem baixa e média carga térmica combustível, ou seja, entre 300 a 1200 MJ/m², é obtida uma curva mais acentuada, com curva real de um incêndio, em que ocorrem temperaturas mais elevadas em relação à curva padrão de incêndio, ver (Figura. 3.5).

Segundo STAGGS *et al.*, (2003), as paredes internas e forros do teto, costumam formar grandes áreas de superfície contínua, que podem adicionar significativamente ao carregamento de fogo de um compartimento, ajudar na propagação das chamas e avançar o início do *flashover*.

Na (Figura. 3.3) são mostrados uma simulação de ambiente para *flashover*, onde mostra o momento 0, no tempo de queima, na imagem (a), em que ocorre a queima, combustão e propagação

do fogo, após a ignição e o término, na imagem (b), que mostra uma sala praticamente intacta, que foi resfriada, após o ocorrência do flashover, aos 12 min e 49 s. Isto, pode mostrar que os móveis e utensílios não foram queimados ao ponto de carbonizarem e que este incêndio foi sustentado apenas pelos gases de pirólise dos materiais pertencentes a este local.

Figura. 3.3. Ambiente de testes, pré (a) e pós (b) *flashover* – momento: 0 a 12 min e 49 s.



Fonte: UNIVERSITÄT KARLSRUHE (TH), 2006.

O flashover é um fenômeno bastante comum em grandes incêndios. Materiais muito aquecidos liberam fumaça com bastante material combustível. No momento em que o incêndio adquire certa temperatura com grande quantidade de material combustível e oxigênio, inicia-se a combustão, que pode ocorrer com grande liberação de calor (vide Figura. 3.2).

Quando ocorre o fogo generalizado ou flashover, os objetos que anteriormente queimaram parcialmente, passam a queimar repentinamente e por inteiro. Com isso, tem-se que a velocidade da combustão sobe rapidamente, causando o incêndio com labaredas intensas (TAMBUNAN *et al.*, 2017), (vide Figura. 3.4).

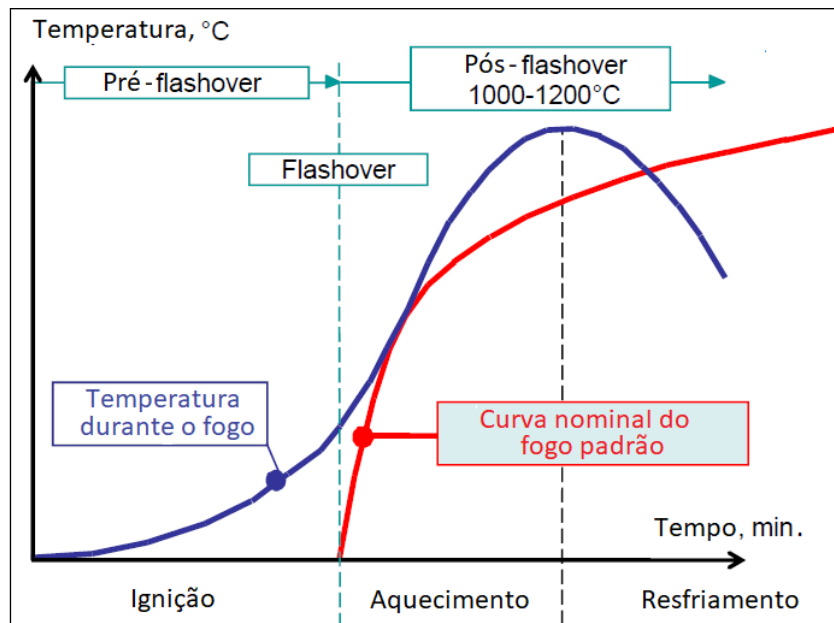
Figura. 3.4. O *flashover*, 722 °C, em ambiente preparado para testes – 12 min e 18 s.



Fonte: UNIVERSITÄT KARLSRUHE (TH), 2006.

A temperatura de 600 °C tem sido amplamente utilizada como indicação do início do *flashover*, embora muitos pesquisadores tenham a preferência por considerar uma mudança de temperatura de 600 °C como indicador de *flashover*, (vide Figura. 3.5). O presente estudo considera o início do *flashover* o momento em que ocorre uma aceleração média, da temperatura do gás na camada superior, ao atingir os 600 °C (JANSSENS, 2000). Onde a referência à camada superior, quer dizer a temperatura da formação da massa de fumaça dentro do ambiente com fogo, isto, para não confundir a temperatura da superfície dos materiais (JANSSENS, 2000).

Figura. 3.5. Curva de incêndio padrão X curva de incêndio real.



Fonte: (FRANTISEK, 2009).

Etapa V: Extinção

Na medida em que o fogo vai se alastrando por todas as regiões do corpo polimérico, as quantidades de material combustível e de oxigênio (caso o sistema seja fechado) vão diminuindo até um ponto em que o calor gerado pelas reações de combustão não é mais suficiente para sustentar o mecanismo de retroalimentação térmica. O processo da queima entra então no seu estágio de extinção. O principal fator que afeta esta etapa é a quantidade de oxigênio no material polimérico (GALLO *et al.*, 1998).

3.4. Análise térmica

Análises térmicas laboratoriais relacionam-se com a flamabilidade dos polímeros (LYON *et al.*, 2007). Ao relacionar e avaliar os materiais, são utilizadas amostras do tamanho de miligramas, sob condições laboratoriais controladas. Esta abordagem reproduz, ao mesmo tempo, a fase gasosa e fase líquida, em processos de combustão sem chama aberta, em um único laboratório, mas a coleta em cada fase pode ser de forma alternada. Estes ensaios utilizam o aquecimento controlado e combustão incompleta dos gases combustíveis evoluídos, sem o excesso de oxigênio em um microambiente confinado. Desta forma, o processo normalmente acoplado da fase líquida, geração de combustível e combustão não flamejante em fase gasosa, dissociado e forçado à conclusão. Com isso, o máximo do potencial da amostra para liberar calor, pela queima controlada, é obtido em um teste reprodutível de laboratório (LYON *et al.*, 2007).

A taxa em que calor de combustão denominada “Q” é liberada por unidade de tempo - t, no pirolisador ou em um incêndio e, essa é limitada pela taxa de geração de combustível do sólido do polímero, decomposto termicamente. Assim, a taxa de liberação de calor dQ/dt é proporcional à taxa de geração de massa do volátil ou à taxa de perda de massa do sólido. Em um incêndio, os voláteis são gerados anaerobicamente, na superfície do material, ao longo de uma gama de temperaturas e de uma distribuição de pesos moleculares e atômicos de composições (GRASSIE, 1989).

3.4.1. Fase gasosa

Na fase gasosa a reação do combustível volátil com o oxigênio pode resultar em uma combustão completa, gerando (CO_2 , H_2 e HX) e os produtos de combustão incompletas (CO e HC), dependendo das condições, ou seja, onde X é um halogênio, HX é um ácido halogênio e HC é um hidrocarboneto gasoso (WALTERS, 2013).

Raramente as relações estequiométricas de oxigênio e combustível são conhecidas antecipadamente, e a combustão nunca é 100% completa, durante a queima de polímeros, isto por causa de cinética e difusão que são as limitações da fase gasosa (WALTERS, 2013).

3.4.2. Fase líquida

Quanto a fase líquida, no que se refere a queima de um material polimérico sólido, são produzidos combustíveis voláteis em espécies e, possivelmente, um carvão ou cinza carbonosa sólida, sob condições anaeróbicas (VAN KREVELEN, 1975; CARTY *et al.*, 1994). O material na superfície de combustão é aquecido, a uma taxa que é o produto do gradiente da temperatura, da superfície e da velocidade de recessão, da superfície e é tipicamente da ordem de alguns graus Celsius por segundo (LYON, 2000 a, 2000 b; LYON, 1998; BUCSI *et al.*, 1999). A abordagem mais simples para o processo de geração de combustível volátil na superfície, do polímero em chamas, é descrita por uma única etapa, reação de decomposição térmica anaeróbia (LYON, 2000 a, 2000 b; LYON, 1998; BUCSI, *et al.*, 1999).

3.4.3. Calor de gaseificação

O calor da gaseificação é uma quantidade termodinâmica, é igual à quantidade de energia necessária para gaseificar a massa unitária do material a uma pressão constante. O calor da gaseificação depende a temperatura inicial do material e a temperatura final de seus produtos de gaseificação. No entanto, o calor da gaseificação, também depende da composição dos produtos, o que pode potencialmente depender do histórico de temperatura. Infelizmente, mesmo para os mais comuns polímeros, a composição exata dos produtos de gaseificação é geralmente desconhecida e

é dependente das condições de pirólise, ao qual é muito difícil de medir. Como primeira ordem de aproximação, presume-se que a composição não é afetada pela taxa em que material é aquecido (WALTERS, 2013).

O calor da gaseificação pode ser apresentado como uma soma das contribuições da capacidade de calor e de aquecimentos de processos, que ocorrem quando o material é gaseificado. Contudo, devemos considerar que um material inicial e seus produtos de decomposição elementares são idênticos e que possui uma estrutura química similar. Além disso, para a maioria dos polímeros, a decomposição térmica ocorre dentro de um intervalo de temperaturas que é apenas 100 – 200 °C, o que significa que o tempo de decrescimento - T_{dec} e o tempo final do decrescimento - T_{final} estão próximos. Isso faz com que a contribuição de produção - C_{prod} para Hg seja relativamente pequena. Deve ser notado, no entanto, que no caso de materiais que se decompõem para produzir um alto rendimento dos resíduos sólidos (char), a capacidade calorífica do resíduo. pode ainda desempenhar um papel importante na pirólise ou combustão (WALTERS, 2013).

3.5. Cargas minerais

3.5.1 Argila montmorilonita - MMT

A argila é essencialmente formada por partículas cristalinas de um ou mais minerais, que são rochas oriundas de processos geológicos, por isso, é conhecida como argilomineral.

O argilomineral adquire plasticidade depois de umedecido com água (GRIM, 1953).

As argilas ideais para obtenção de nanocompósitos poliméricos são argilominerais, e essas argilas pertencem a família dos filossilicatos e esmectitas com estrutura cristalina do tipo 2:1. Essa estrutura cristalina consiste em dois planos de folhas formadas por unidades tetraédricas de sílica, com uma folha central, formada por unidades repetitivas de octaedros de hidróxido de alumínio, ou cátions trocáveis (DELBEM *et al.*, 2010; SOUZA-SANTOS, 1975).

Vários trabalhos científicos utilizaram a argila montmorilonita - MMT para formação de nanocompósitos (ISITMAN *et al.*, 2011, 2010 a, 2010 b; RAMÍREZ-VARGAS, 2011; KILIARIS *et al.*, 2010; KONG *et al.*, 2008; LAACHACHI *et al.*, 2007; AMURIN, 2010; FREITAS, 2010; LINS, 2007 e CARASTAN, 2007).

As vantagens de se utilizar a argila estão associadas ao fato de ser um recurso mineral natural, fácil de encontrar na natureza, não é tóxica, não é prejudicial à saúde, possui baixo custo, é

usado com teor de concentração de aproximadamente 5% e através de métodos de engenharia pode alcançar propriedades desejadas (JTONG, 2006).

O argilomineral tem sido, geralmente, considerada um excelente material para preparar nanomaterial bidimensional por seu baixo custo, não toxicidade e anisotropia elétrica (WANG *et al.*, 2019; JEONG *et al.*, 2019). As nanopartículas de montmorilonita, como um excelente nanomaterial bidimensional, têm sido usadas em muitos campos devido a sua grande área de superfície específica, grupos hidroxila abundantes e propriedades mecânicas e de estabilidade ao calor (PENG *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2017). A proporção do montmorilonita em nanopartículas desempenha um papel importante no processo de preparação do material compósito (CHEN *et al.*, 2019).

A combinação de argila com retardantes de chama livre de halogênio apresentam-se como uma alternativa atrativa, pois através do aumento do espaçamento interlamelar, formado após a argila ser organicamente modificada, permite a intercalação da matriz polimérica, com a argila e os retardantes de chama adicionados, produzindo novas propriedades (KILIARIS *et al.*, 2010).

Tendo os argilominerais mais utilizados em polímeros, onde suas propriedades físicas são relatadas como retardantes de fogo nanoestruturados, são: nanoóxidos, *nanoclays*, nanocompostos de boro, e outros podem aumentar o retardamento de fogo de revestimentos intumescentes, com diminuição da formação de produtos tóxicos de termólise. Um dos mais promissores *nanoclays* é montmorilonita e seus análogos próximos (esmectita, atapulgite) sob a forma de derivados organomodificados. Eles são amplamente utilizados na síntese de nanocompostos. O interesse em adicionar *nanoclays* aos revestimentos poliméricos, vem como alternativa a retardadores de fogo contendo halogênio, em relação à prova de fogo, eficiência de composições intumescentes de pintura, unindo preocupações práticas e ambientais (CATARINA *et al.*, 2017).

O principal mecanismo retardador de fogo para os nanocompósitos de argila é a formação de uma camada de rede de superfície, que produz uma barreira ou efeito de isolamento produtos (CATARINA *et al.*, 2017; FU, 2020). Esta barreira de superfície protetora de isolamento, consiste em plaquetas de argila acumuladas com pequena quantidade de carvão carbonoso ou poroso, que reduz o pico taxa de liberação de calor. As plaquetas de argila acumulam-se porque a argila que permanece na superfície da decomposição do polímero e a migração de argila é empurrada por várias bolhas de degradação de produtos (CATARINA *et al.*, 2017).

Fatores como quantidade e tipo de nanoargila, o tipo de matriz e a morfologia do polímero/nanocompósito de argila (esfoliação, intercalação) são importantes para a determinação da eficiência da superfície de proteção. O montmorilonita é um mineral argiloso 2: 1, composto por

aluminossilicato em camadas constituídas por duas folhas tetraédricas Si-O, intercamadas em folha octaedral Al-OH ou Al-O por meio de ligações –Si-O-Al-O-Si-, contendo permutáveis e cátions, possuem hidratação nas lacunas das intercamadas. A incorporação de quantidades relativamente baixas de nanoargila como montmorilonita, entre 2% e 4%, na matriz polimérica, cria uma camada de proteção durante a combustão. No processo de extrusão, as tensões impostas durante a mistura de derretimento podem quebrar agregados de argila e cortá-los em *clusters* menores. O contato entre polímeros e a argila organocristal com afinidade podem ser aumentados, com o descasque das plaquetas destas pilhas, uma a uma, até a condição de esfoliação ser alcançada. Alguns autores confirmam que a esfoliação da estrutura melhora as características antichama, em comparação os polímeros puros, devido às camadas de silicato estarem dispersas no filme, dificultando a fuga de componentes voláteis (CATARINA *et al.*, 2017).

Como comparativo pode-se citar o copolímero de acetato de vinila à base de água (VAC) que em emulsão é usada para minimizar a emissão de fumaça e fumaça tóxica sem comprometer a qualidade e a eficácia do revestimento intumescente em proteção contra incêndio. A investigação da proteção contra incêndio e das propriedades mecânicas de revestimentos intumescentes estão entre os testes que vêm sendo usados para otimizar as combinações de resina à base de água, aditivos ignífugos e inorgânicos, como enchimentos retardadores de chama. A incorporação de cargas inorgânicas, retardadoras de chamas, tem um papel significativo na modificação das características finais dos revestimentos intumescentes, incluindo a sua resistência à ignição e a extensão e a natureza das emissões de fumaça e gases tóxicos. Entre os 21 enchimentos mais importantes, o principal é o carbonato de cálcio, CaCO_3 , que detém o maior volume de mercado usados em plásticos. Usados como enchimentos, retardadores de chama, como o hidróxido alumínio - $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o hidróxido de magnésio - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ apresentaram as melhores propriedades de isolamento e diminuíram a taxa de liberação de calor por eficiência retardadora de chama (NASIR *et al.*, 2018).

O carbonato de cálcio presente na formulação de revestimento pode sofrer decomposição endotérmica durante o aquecimento, absorvendo energia térmica para que as ligações químicas sejam quebradas e então formar o óxido de cálcio. Estes também liberariam dióxido de carbono e, portanto, poderiam contribuir significativamente na proteção de incêndios, diluindo e resfriando os produtos de combustão inflamáveis, que emanam do polímero em degradação na fase de vapor (DE SILVA *et al.*, 2017).

Os tipos e as concentrações de nanocargas, seguido do processamento empregado, deve ser considerado no desenvolvimento antifogo das formulações de revestimento, uma vez que esses aspectos afetam a nanoargila em sua dispersão na matriz polimérica. Em relação à base do acrílico

de revestimento antifogo, foram investigados os efeitos de diferentes tipos e quantidades de argilas organofílicas (montmorilonita) em até 10% em peso, em uma formulação comercial de emulsão acrílica em resina. Bons resultados foram encontrados com 5% de Cloisite 10A e 3% de Cloisite 30B, o que significa que concentrações aumentadas de argilas não levam a um melhor retardamento do fogo, e diferentes nanoclays podem resultar em retardamento de fogo com diferentes performances (CATARINA *et al.*, 2017).

3.6. Agentes retardantes de chama

Atualmente, as novas abordagens tomadas para os agentes retardantes de chama são divididas em dois tipos. A maneira simples é combinar alguns aditivos convencionais, em que os retardantes de chama do tipo aditivo são incorporados aos polímeros por mistura física e o outro método é sintetizar retardadores de chama do tipo reativo envolvendo o projeto e modificação nos diferentes grupos funcionais. Além dos compostos orgânicos dotados de uma fracção retardadora de chama pode formar ligações covalentes com os polímeros. Portanto, o efeito sinérgico entre os retardadores de chama e o aditivo é considerado como o caminho preferido, por alcançar maior retardância à chama em suas propriedades (YUAN *et al.*, 2018).

Entre os retardantes de chama, destacam-se: os fosfatos, os halogenados, trióxido de antimônio e o hidróxido de magnésio. Este composto tem um efeito de retardância de chama similar ao do $\text{Al}(\text{OH})_3$, mas apresenta temperatura de decomposição mais elevada, a partir dos 300 °C. Por apresentar custo elevado é usado normalmente, apenas nos polímeros que apresentam temperaturas de processamento acima da temperatura de decomposição térmica do hidróxido de alumínio ou alumina tri hidratada - ATH (LAOUTID *et al.*, 2009).

Os retardantes de chama que agem quimicamente interrompem a ação dos radicais livres, porque reagem com eles gerando outras substâncias menos energéticas, que são incapazes de desencadear as reações de combustão. Porquanto, tais agentes inibem apenas a etapa da ignição, sem afetar os processos de pirólise, que continuam a gerar gases tóxicos e fuligem enquanto houver calor suficiente disponível. Conseqüentemente, a utilização de retardantes de chama quimicamente ativos resulta invariavelmente no efeito colateral de aumento na emissão de fumaça e gases tóxicos. Este é por exemplo, o caso dos retardantes de chama halogenados, principalmente quando utilizados em conjunto com trióxido de antimônio (LAOUTID *et al.*, 2009).

A utilização de retardantes de chama de ação física, como os hidróxidos de alumínio e de magnésio e alguns compostos de boro e fósforo, não provoca o referido efeito colateral pelo fato de tais agentes atuarem primariamente na redução das taxas de pirólise, interrompendo desta forma o

processo de geração do fogo, simultaneamente aos processos de geração de fuligem e de substâncias voláteis tóxicas ou inflamáveis. Por outro lado, verifica-se que exatamente por atuarem diretamente sobre o mecanismo de radicais livres, que sustenta a combustão, os retardantes de chama de ação química são mais eficientes em reduzir a inflamabilidade dos materiais, podendo ser dosados em quantidades que normalmente não prejudicam as propriedades mecânicas e elétricas dos polímeros, fatores que muitas vezes são comprometidos pelo uso de retardantes de chama de ação física (LAOUTID *et al.*, 2009).

Os retardadores de chama tornaram-se materiais avançados importantes no que diz respeito a uma pequena quantidade de calor, em um longo período, após a ignição. Nos últimos anos, muitas pesquisas têm se dedicado ao menor carregamento e maior eficiência retardante de chama dos aditivos (YUAN *et al.*, 2018).

Químicos retardadores de chama são adicionados aos polímeros para reduzir a inflamabilidade (BRAS *et al.*, 1998). Enchimentos inertes substituem massa combustível com massa não combustível para reduzir a quantidade de combustível disponível para queima.

Os retardadores de chama, ativos na fase líquida, promovem reações químicas de estado sólido, que produzem carvão carbonáceo, poroso, às custas do combustível volátil. O char, capacidade de calor liberado, também age como uma massa e barreira de difusão térmica. As reações anaeróbias de pirólise, no estado sólido, que produzem o carvão carbonáceo, Cs, de um polímero de hidrocarboneto ou composto contendo halogênio $X = F, Cl, Br, I$ ou heteroátomos $P = P, S, Si$. (BRAS *et al.*, 1998).

Os retardadores de chama, ativos na fase gasosa, inibem reações químicas na chama, agem entre os hidrocarbonetos voláteis e oxigênio, de modo que a combustão fica incompleta e menos calor é disponível para sustentar a queima (WALTERS, 2013).

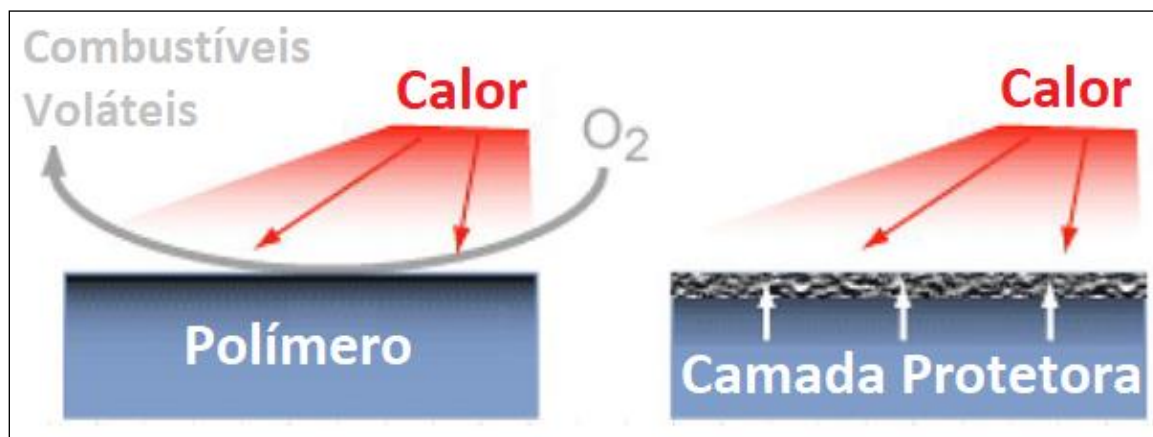
Entre os mecanismos pelos quais se condensam os retardadores de chama de fase líquida, está a ação agir na redução da inflamabilidade do char, cujo inchaço na queima da superfície, isola o sólido subjacente do calor da chama (BRAS *et al.*, 1998).

O inchaço na superfície de queima das partículas, inibem a combustão adicional isolando termicamente a camada, reduzindo assim a taxa de evolução de gás combustível e fornecendo uma barreira física à difusão de oxigênio necessária para sustentar a queima na zona de combustão (YUE *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2016).

A atuação dos retardantes de chamas consiste em interferir quimicamente no mecanismo de propagação da chama. Isso pode ocorrer por duas formas: gerando gases incombustíveis que

reduzem o suprimento de oxigênio ou formando uma camada protetora que diminui a superfície de contato do combustível com o comburente (MARTINS *et al.*, 2011), ver (Figura. 3.6).

Figura. 3.6. Fluxo da troca gasosa para o mecanismo de propagação da chama.



Fonte: (MARTINS *et al.*, 2011).

Retardantes de chama podem formar uma camada de “carvão” na superfície do polímero. Isso pode ocorrer pela ação de desidratação, gerando ligações duplas no polímero, levando a reticulações na superfície. Tais retardantes podem ser inseridos em materiais poliméricos diversos, entre eles o polipropileno (PP - ponto de amolecimento ≈ 165 °C). Embora seja um termoplástico de grande importância, possui baixa resistência às chamas (JONNA *et al.*, 2005).

Existem diversas maneiras de reduzir a inflamabilidade dos polímeros podem ser agrupadas de modo geral nas seguintes categorias:

- Uso de agentes retardantes de chama reativos, (modificação química dos polímeros);
- Uso de agentes retardantes de chama aditivos;
- Aplicação de revestimentos antichama e
- Combinação de vários métodos.

Cada sistema polimérico poderá exigir soluções diferentes, dependendo dos requisitos particulares quanto à prevenção de incêndio de cada situação.

A modificação química de polímeros consiste na introdução de determinados grupamentos químico, (denominados Retardantes de Chama Reativos), diretamente nas macromoléculas durante a síntese, das mesmas. Esta técnica apresenta vantagens quanto à estabilidade dos sistemas poliméricos resultantes, uma vez que a incorporação química dos grupamentos retardantes de chama nas cadeias poliméricas os previne de serem eliminados, tornando sua ação mais consistente e duradoura (GALLO *et al.*, 1998).

Agora é reconhecido que em comparação com materiais naturais, os polímeros, materiais sintéticos como os plásticos, geram mais calor em maior velocidade de queima, chamas mais rápidas, geram grandes quantidades de fumaça visível e gases tóxicos, resultando em maiores concentrações de gases tóxicos, resultados dos produtos de suas decomposições (HULL *et al.*, 2016).

O desenvolvimento de materiais poliméricos retardantes às chamas tem sido reconhecido como um assunto importante e cada vez mais atual, de forma que há espaço para desenvolvimentos científicos e tecnológicos motivados pelas pressões sociológicas e legislativas (LEVIN *et al.*, 1978).

Os mecanismos e considerações estruturais para retardadores de chama celulósicos podem ser operados através de um dos dois mecanismos básicos, em fase sólida ou na fase líquida, no processo de inibição de vapor durante a chama. Por uma questão ecológica, já não são utilizados, os halogênios que são agentes retardadores de chama eficientes para a celulose e outros polímeros. Esses agentes atuam principalmente na produção de vapor, através da inibição de radicais livres. Foram examinadas a pirólise de madeiras com bromado, em pormenor, por meio de análise térmica química por espectroscópica e determinado os produtos de pirólise (LEVIN *et al.*, 1978).

Um retardante de chama deve inibir ou suprimir o processo de combustão. Dependendo de sua natureza, um retardante de chama pode atuar fisicamente, quimicamente, ou de ambas as formas nas fases sólida, líquida ou gasosa; interferindo com uma etapa particular do processo de queima (LAOUTID *et al.*, 2009).

Existe uma relação entre a taxa de carbonização e resistência à chama (como LOI – Índice de Oxigênio Limitante), quanto maior a taxa de carbonização, melhores são as propriedades retardadoras de chama (JEENCHAM *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2012). Geralmente, os valores de LOI são usados para categorizar materiais como três tipos, ou seja, material inflamável (<22%), material combustível (22-27%) e retardador de chama (> 27%) (ZHANG *et al.*, 2018).

3.6.1. Aditivos retardantes

O maior grupo de minerais retardantes ao fogo, também expressado em capacidade calorífica em termos de $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ (Tabela. 3.2), onde o mais amplamente utilizados na indústria são hidróxidos metálicos (por exemplo, hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio). Os hidróxidos metálicos que atuam como retardadores de fogo, quando utilizados como diluidores dos produtos de decomposição do polímero combustível, liberam vapor de água através da decomposição endotérmica, deixando um resíduo inorgânico, termicamente estável. Com a elevada

temperatura fusão desses diluidores, aumentará a capacidade da quantidade de calor necessária para vaporizar a mesma quantidade de combustível. A presença de diluentes de chama em fase gasosa (água ou dióxido de carbono) também tenderá a inchar a chama e reduzir as temperaturas, reduzindo assim, a proporção de calor transferido de volta para a amostra. Portanto, diferentes comportamentos de retardadores de fogo contribuem para o aumento do índice de oxigênio limitante - LOI (NASIR *et al.*, 2018).

Tabela. 3.2. Capacidade de absorção de calor em 298 K.

Cargas	Fórmulas Químicas	Capacidade Calorífica C_p (J. mol⁻¹.K⁻¹)
Óxido de titânio	TiO ₂	49,30
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	82,30
Hidróxido de alumínio	Al(OH) ₃	93,10
Hidróxido de magnésio	Mg(OH) ₂	77,00
Vapor d'água (medido a 500 Kelvin)	H ₂ O	35,22
Oxigênio	O ₂	29,11
Dióxido de carbono	CO ₂	37,22
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	78,77
Óxido de magnésio	MgO	37,01
Óxido de cálcio	CaO	42,09

Fonte: (NASIR *et al.*, 2018).

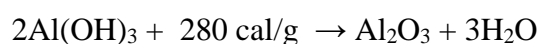
Aditivos retardantes de chama ou segmentos copolimerizados são usados para aumentar a segurança nas aplicações. Usando retardadores de chama do tipo aditivo dificilmente muda uma fórmula de polímero existente e é, portanto, simples e econômica. Mas muitos dos aditivos também podem trazer novos problemas como a perda de propriedades mecânicas devido à fraca compatibilidade e migração (RAO *et al.*, 2018).

O uso dos chamados aditivos retardantes como o hidróxido de alumínio, boratos, fosfatos, halogenados, trióxido de antimônio e o hidróxido de magnésio podem ser agregados aos polímeros.

A ação de alguns destes retardantes de chama, serão apresentados a seguir:

Hidróxido de alumínio - Al(OH)₃ ou alumina tri hidratada - (ATH)

Quando em processo de aquecimento, um composto polimérico que contém o hidróxido de alumínio ao atingir as temperaturas da ordem de 230 °C, tem início a seguinte reação de desidratação:



A taxa de decomposição máxima ocorre entre 300 e 350 °C, intervalo que coincide com as temperaturas de pirólise da maior parte dos polímeros de uso comum (Tabela. 3.1).

Além disso, a cinética desta reação é de tal modo favorável, que o fluxo de calor retirado do substrato atinge a mesma ordem de magnitude do fluxo de calor observado entre as zonas de queima gasosa e de pirólise para boa parte dos polímeros de uso comum. Portanto, durante sua decomposição térmica, o hidróxido de alumínio absorve parte do calor de combustão que retorna para o substrato, oriundo da zona de queima gasosa, atenuando desta maneira o fenômeno da retroalimentação térmica. Assim a superfície do substrato é resfriada, e conseqüentemente, ocorre redução da taxa de aquecimento e pirólise. Embora o mecanismo de absorção superficial de calor seja reconhecidamente o principal modo de atuação do ATH, como retardante de chama, os seguintes outros mecanismos também apresentam contribuição significativa: O grande volume de água liberada e o óxido refratário Al_2O_3 , que se forma na superfície do substrato, atua como uma camada protetora, isolante térmica, reduzindo ainda mais a troca de calor entre a zona de queima gasosa e a superfície do polímero (LAOUTID *et al.*, 2009).

A ação combinada destes processos resulta em basicamente duas formas de atuação, com impacto direto sobre o curso da queima:

- Retirada de calor, inibindo as etapas de aquecimento e pirólise e
- Retirada de Oxigênio, inibindo as reações de pirólise e ignição.

3.6.1.1. Boratos

Os boratos são usados especialmente como auxiliares de outros retardantes de chama, devido a seu efeito sinérgico. Possuem baixa eficiência quando usados isoladamente. As formas de uso mais comuns são o pentahidrato, o decahidrato, o ácido bórico e o borato de zinco. Durante a etapa de aquecimento, estes compostos fundem-se, formando uma camada de bórax sobre o substrato, que isola a zona de pirólise da zona de queima gasosa, inibindo o mecanismo da retroalimentação térmica. Como agentes sinérgicos, os compostos de boro são menos efetivos que o trióxido de antimônio, mas são muito mais baratos, de modo que podem substituir o trióxido totalmente ou em parte, nas combinações com retardantes halogenados. O tipo de composto de boro a ser usado depende do sistema polimérico em questão. Por exemplo, em PVC rígido, o borato de zinco pode ser usado como substituto total ou parcial do trióxido de antimônio. Quando o borato de zinco é usado em conjunto com ATH em PVC, há uma sinergia altamente positiva tanto na retardância de chama quanto na emissão de fumaça (LAOUTID *et al.*, 2009).

3.6.1.2. Ignifugação química e tintas intumescentes

As ignifugações químicas e as pinturas intumescentes são agentes inibidores das propagações que visam atuar no começo do fogo. Para os produtos ignifugantes que são doadores de ácidos não-halogenados e que possuem a função de fazer isolamentos térmicos que trabalham para o impedimento da transferência do calor, com atenuações temporárias e previstas, aos materiais assim protegidos por estes componentes antifogo, aplicados aos: adesivos, plásticos, polipropileno, madeiras, tecidos e espumas (LAOUTID *et al.*, 2009).

3.7. A toxicidade da fumaça

A toxicidade da fumaça irá depender das substâncias gasosas que a compõe. A fumaça é a mistura de gases e partículas em suspensão resultantes da queima de qualquer combustível. A produção de fumaça depende de dois processos: pirólise e oxidação. A pirólise é o fenômeno de liberação de elementos do combustível causada exclusivamente pela ação do calor, através do derretimento ou fervura. A oxidação é o processo em que o oxigênio reage quimicamente com moléculas do combustível quebrando-as em compostos menores que resultam na produção de luz e calor (SOUZA *et al.*, 2004).

Em geral, os produtos resultantes da oxidação são o monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e dióxido de enxofre (SO₂), além do carbono elementar. A predominância de um ou outro processo, além da temperatura, ventilação, e do tipo de material queimado no ambiente levam à produção de uma grande quantidade de elementos constituintes da fumaça, cada qual com sua toxicidade e mecanismo de lesão peculiar (SOUZA *et al.*, 2004).

Os produtos resultantes da queima, com a dispersão e decomposição podem incluir os seguintes materiais: óxidos metálicos, óxidos nítricos. Também, acroleína, amônia, brometo de hidrogênio, cianeto de hidrogênio, dióxido de carbono, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, fosgênio, fluoreto de hidrogênio, gás clorídrico, gás sulfídrico, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, sulfeto de hidrogênio e formaldeídos (Norma de Engenharia Naval - NES 713/13).

3.7.1. Monóxido de carbono – CO e do dióxido de carbono – CO₂

Neste subitem serão abordados as causas e os efeitos para o monóxido de carbono – CO e do dióxido de carbono – CO₂.

a) monóxido de carbono - CO é encontrado em todos os incêndios e é resultado da combustão incompleta dos materiais combustíveis à base de carbono, como a madeira, tecidos, plásticos, líquidos inflamáveis, gases e combustíveis.

O Ministério do Trabalho e Emprego em sua Norma Regulamentadora nº. 15, anexo 11, estabelece uma exposição máxima de 39 ppm para uma jornada de até 48 horas/semanais, ao qual o classifica como atividade insalubre de grau máximo (MTE, 2022).

O efeito tóxico deste gás é a asfixia, pois ele substitui o oxigênio no processo de oxigenação do cérebro efetuado pela hemoglobina. A hemoglobina é o componente do sangue responsável pela oxigenação das células do corpo humano e de fixar o oxigênio no pulmão formando o composto denominado oxihemoglobina (SEITO *et al.*, 2008, ANTÔNIO, 2013).

Quando o oxigênio é substituído pelo monóxido de carbono, o composto formado é o carboxihemoglobina que provoca a asfixia do cérebro pela falta de oxigênio (SEITO *et al.*, 2008, ANTÔNIO, 2013). Esse é um processo reversível, porém lento, portanto, quando as pessoas forem afetadas por este gás é fundamental que elas recebam muito oxigênio e fiquem em repouso. A anóxia produzida pelo monóxido de carbono não cessa pela respiração do ar fresco, como no caso dos asfixiantes simples. Após moderado grau de exposição, somente em torno de 50% do monóxido de carbono que é um asfixiante químico, ao ser inalado é eliminado na primeira hora em circunstâncias ordinárias e sua eliminação completa leva algumas horas, quando se respira ar fresco. A concentração máxima de monóxido de carbono que uma pessoa pode se expor sem sentir seu efeito é de 50 ppm (parte por milhão) ou 0,005%, em volume no ar. Acima deste nível aparecem sintomas como dor de cabeça, fadiga e tonturas (SEITO *et al.*, 2008).

Em exposições de 10 ppm ou 0,001%, em volume de ar, não são evidenciados efeitos aparentes; com 20 ppm ou 0,002%, começa um aumento seletivo do fluxo sanguíneo para os órgãos vitais, que irão compensar a redução no transporte de oxigênio; com 50 ppm ou 0,005%, ocorrem alterações no sistema nervoso central, com a diminuição da percepção visual e do tempo; a partir de 100 ppm ou 0,010%, em volume de ar, aparecem alterações cardíacas, funcionais e cefaleia; de 250 a 500 ppm ou 0,025% a 0,050% são evidenciados: náuseas, vômitos, diminuição da destreza manual e com o volume de 1.000 ppm ou 0,100% teremos: síncope, convulsões, coma, insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque (MENDES, 2007).

b) gás carbônico – CO₂ é encontrado também em todos os incêndios e é resultado da combustão completa dos materiais combustíveis à base de carbono. A toxicidade do gás carbônico é debatida por alguns especialistas, que não o citam como gás tóxico e dizem que o mal-estar é devido à diminuição da concentração de oxigênio pela presença dele no ambiente, enquanto outros

dizem ser tóxico (SEITO *et al.*, 2008). Entretanto, como efeito nas pessoas que inalam o gás carbônico foi verificado que a respiração é estimulada, os pulmões dilatam-se e aumenta a aceleração cardíaca. O estímulo é pronunciado na concentração de 5% e após a exposição de 30 minutos, produzem sinais de intoxicação; acima de 7% ocorre a inconsciência pela exposição de alguns minutos. O limite tolerável pelas pessoas é em torno de 5.000 ppm ou 0,5% em volume no (SEITO *et al.*, 2008).

O Ministério do Trabalho e Emprego em sua Norma Regulamentadora nº. 15, anexo 11, estabelece uma exposição máxima de 3900 ppm para uma jornada de até 48 horas/semanais, ao qual o classifica como atividade insalubre de grau mínimo (MTE, 2022).

O dióxido de carbono é um asfixiante simples, no entanto em concentrações menores, produz efeitos como estímulo da respiração e depressão com excitação do sistema nervoso central. Existem vários relatos de acidentes fatais com indivíduos que adentraram em áreas com altos teores deste gás (em tonéis de fermentação, poços e silos). A exposição a atmosferas de 200.000 a 300.000 ppm ou de 20 a 30% em volume no ar, resultam em convulsões e inconsciência, após um minuto e 120.000 ppm ou 12% em volume no ar, resulta em inconsciência, após oito minutos a vinte e três minutos (MENDES, 2007).

Os sintomas neurológicos como agitação psicomotora, contrações mioclônicas e tremores nos olhos, aparecem após um minuto e meio em níveis de 100.000 a 150.000 ppm ou de 10 a 15% de concentração no ar. A inalação de 60.000 a 100.000 ppm pode produzir dispneia, cefaleia, tonturas, sudorese, inquietação, parestesias e uma sensação de desconforto generalizado. Já a exposição a 50.000 ppm ou 5% de volume no ar, produz aumento da frequência respiratória sem dispneia. Após várias horas de exposição a 20.000 ppm ou 2% de volume no ar, existem relatos de cefaleia e dispneia aos menores esforços (MENDES, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

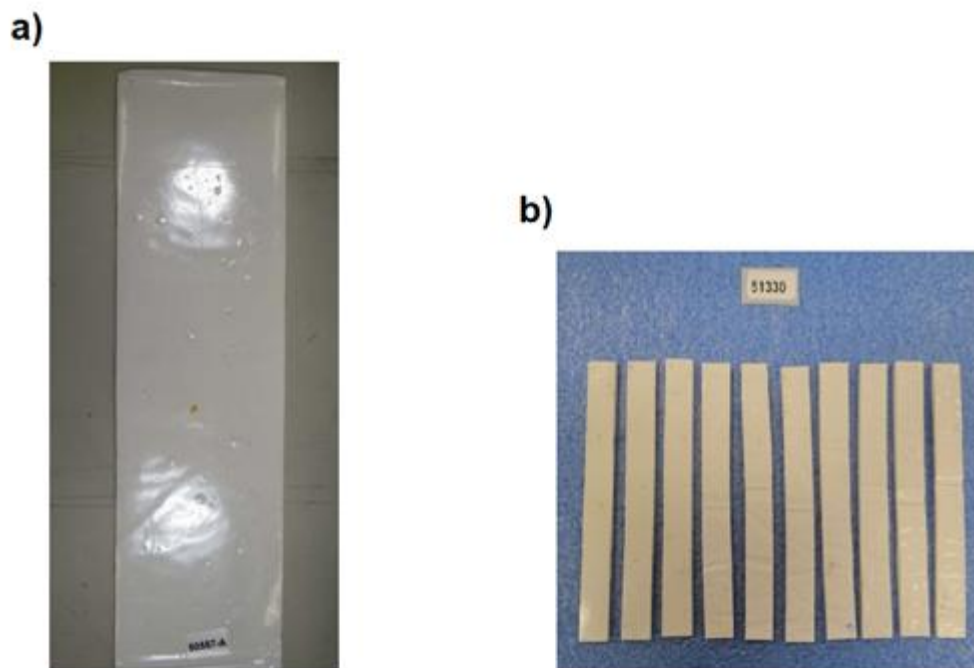
Para o desenvolvimento deste trabalho foram selecionadas cinco marcas de tintas comerciais, de indústrias distintas e brasileiras, denominadas A, B, C, D e E, na cor branca, por ser a cor base para as demais outras cores. Essas tintas são utilizadas para acabamentos na construção civil e possuem poucas indicações, em suas formulações, sobre agentes retardantes de chama. Tampouco, fazem referência a segurança de incêndio ou emissões de gases, onde poderiam possuir enquadramento quanto à flamabilidade. As 5 (cinco) amostras de tintas acrílicas possuem em sua composição a resina de poliácrlato de butila, em solução aquosa, cargas minerais inertes, aditivos, álcoois e tensoativos.

4.2. Preparação das amostras e seleção dos filmes de tintas

As amostras foram preparadas conforme metodologia adequada aos testes normativos e ao equipamento de pirólise, observadas as recomendações dos fabricantes das tintas, excluindo-se a adição de 20% de água e para garantir uma espessura maior do que 3 mm (Figura. 4.1 (a e b)), foram confeccionadas fôrmas para modelagem e secagem em ambiente com temperatura e umidade do ar controladas. Foram depositadas estas tintas nas fôrmas, em estado líquido, sobre filmes de PVC, utilizados como substrato. As amostras foram curadas no período de 30 dias, com as devidas movimentações de lados (superior e inferior) para garantir secagens uniformes, devido à maior espessura. Depois de secos, os filmes de tinta foram retirados dos substratos, pesados, medidos, identificados e armazenados dentro de envelopes de papel, em lugar seco, com temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa $50 \% \pm 5 \%$ e após preparadas para os testes normativos da NBR 14892 e UL-94.

A dificuldade inicial foi encontrar um substrato adequado para a aplicação das camadas de tinta, que permitisse uma fácil retirada dos filmes, após a secagem. Para tal, foram testados vários materiais como os filmes de PVC de aproximadamente 0,9 e 1,8 mm de espessura, papel celofane e papel vegetal. O melhor resultado foi o filme plástico de PVC, transparente, com espessura de 1,8 mm (PVC - 1,8), que permitiu uma fácil descolagem do filme de tinta, após a cura. A (Figura. 4.1 (a e b)) mostram os filmes de tintas, planos e lisos, produzidos sobre o substrato de PVC - 1,8 mm e desinformado, utilizado em ensaios das normas: NBR-14892 e UL-94.

Figura. 4.1. Comparação entre os filmes de tintas para ensaios - NBR 14892 (a) e UL-94 (b).



Fonte: o Autor.

4.3. Testes de flamabilidade

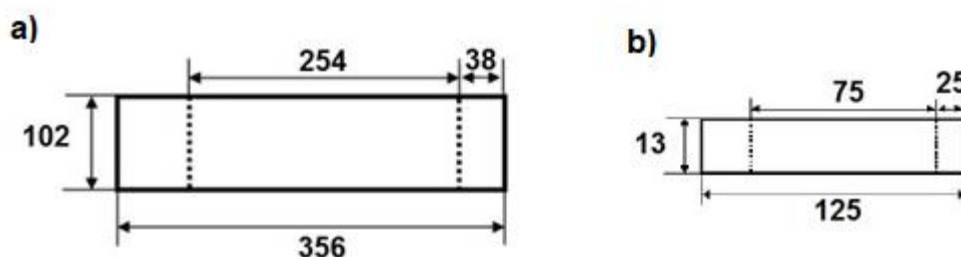
A resistência à chama é um aspecto da inflamabilidade que se relaciona à tendência de uma fina tira de material cessar a queima após uma breve ignição, por uma pequena chama, como a de um Bico de Bunsen. Os dois mais populares métodos para testes de resistência à chama são o teste do índice de oxigênio limitante - LOI e o *Underwriters Laboratory – UL 94*, teste de flamabilidade de materiais plásticos (McCOY *et al.*, 2020; LYON *et al.*, 2007). Para avaliar a capacidade das tintas A, B, C, D e E em propagar a chama na mesma direção, na qual ocorre a sua inicialização, foram realizados os testes de flamabilidade segundo as normas: a brasileira NBR 14892 e UL-94, publicada na *Underwriters Laboratories*, entidade privada responsável pela normalização de produtos e materiais nos EUA.

Foram preparadas e cortadas para os ensaios de flamabilidade, um total de 75 amostras dos filmes das tintas A, B, C, D e E, sendo 15 amostras para cada marca, em que 25 amostras, foram utilizadas para o ensaio pela norma NBR 14892 (método horizontal) e 50 destas amostras, sendo 25 para o método A - horizontal e 25 para o método B - vertical, para o ensaio da norma UL-94. As

amostras foram dimensionadas e classificadas conforme especificado pelas normas. Foram auferidas e ensaiadas pelo LABELO da PUCRS.

Antecedendo aos ensaios, todas as superfícies, no eixo de maior comprimento de área, receberam marcações de controle para as orientações de cronometragens, estipuladas pelas normas. Nos ensaios com a NBR 14892 em 38 mm, a partir da extremidade direita, a UL-94– métodos A e B, as amostras foram marcadas em 25 mm a partir da extremidade direita ou inferior conforme direcionamento da mostra, pois nesta norma, existem dois métodos A e B, conforme representado na (Figura. 4.2 (a e b)).

Figura. 4.2. Dimensões padrão (em mm) para amostras para teste flamabilidade: pela NBR 14892 (a) e pela UL- 94 (b).



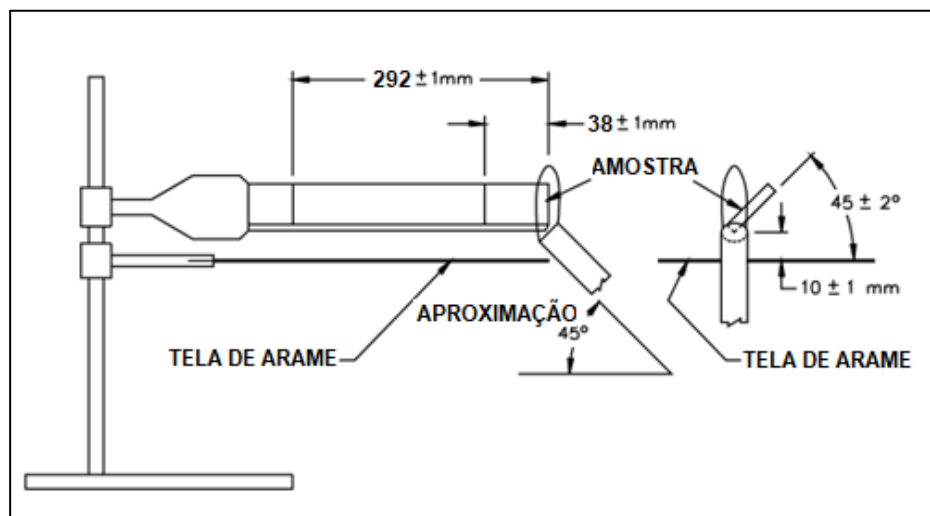
Fontes: NBR 14.892 e UL-94/01.

Para iniciar o ensaio, o filme é preso conforme no sistema de ensaio ilustrado na (Figura. 4.3) para a norma NBR 14892 e UL-94, conforme (Figura. 4.3, 4.4 e 4.5).

4.4. Norma NBR 14892

Nos ensaios pela norma – NBR-14892 ver esquema na (Figura. 4.3), as amostras ficaram acondicionadas durante 24h em estufa nas condições climáticas de 23 ± 2 °C de temperatura e $50\% \pm 4\%$ de umidade relativa. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições ambientais, dentro de uma câmara de combustão de metal com dimensões internas de 381 x 356 x 203 mm, com uma janela de vidro para observação, dez orifícios de ventilação de 19 mm de diâmetro nas laterais e uma abertura de ventilação com 12,7 mm na parte superior que abrigou o suporte. O comprimento das amostras (Figura. 4.2 (a)) deve ser tal que permita a eventual combustão, em uma área de formato retangular de 356 mm x 102 mm; a espessura não deve ultrapassar 12,7 mm e devem ser realizados com uma série de 5 (cinco) corpos de provas.

Figura. 4.3. Esquema para o ensaio de flamabilidade horizontal, segundo a norma NBR 14892.



Fonte: UL-94.

4.4.1. Procedimento para o ensaio da NBR 14892

O corpo de prova foi limpo com escova, por duas vezes, sobre toda a superfície, foi colocado dentro do gabinete de ensaio e preso entre o suporte e o fixador em forma de U. A chama foi aplicada no lado externo e voltado para o gabinete.

O bico de Bunsen foi posicionado a uma distância de 19 mm, abaixo do centro da extremidade livre, com uma chama ajustada em 38 mm de altura (início da zona de cronometragem).

A chama deste bico de Bunsen foi, então, aplicada na extremidade livre da amostra, mais próxima da marca de 38 mm, na zona de cronometragem; a amostra foi exposta à chama por 15 segundos e apagando a chama após a aplicação. A cronometragem é realizada após a chama atingir a zona de cronometragem, ver (Figura. 4.2) e a cronometragem do tempo de queima deverá ser interrompida se a chama se extinguir ou atingir o segundo traço de referência, distante 254 mm do primeiro traço de início da zona de cronometragem e anotando este tempo. Lembrando de medir com a régua o comprimento consumido do corpo de prova.

Atenção deve ser dada ao caso de ensaios sucessivos, como é este caso, para que antes de iniciar novo ensaio, deverá ser assegurado de que a temperatura da câmara de combustão e dos prendedores estejam inferiores aos 30 °C. Foi utilizado como combustor para o Bico de Bunsen o gás liquefeito de petróleo e a zona de cronometragem foi de 38 a 292 mm, a partir da extremidade livre da amostra.

A (Tabela. 4.1) apresenta os critérios de classificação do grau de flamabilidade para amostras de placas poliméricas, quando as amostras são incendiadas em cada uma de suas faces.

Tabela. 4.1. Critérios de classificação do grau de flamabilidade.

Grau de flamabilidade	Descrição
Tipo A	A chama no corpo de prova apaga-se assim que o bico de Bunsen se apaga.
Tipo B	A chama no corpo de prova apaga-se antes de alcançar o primeiro traço-referência.
Tipo C	A chama no corpo de prova apaga-se em menos de 60s e não passa do comprimento de 50 mm.
Tipo D	A chama no corpo de prova apaga-se entre os dois traços de referência, mas ultrapassa a marca de 50 mm.
Tipo E	A combustão continua até o segundo traço referência.

Fonte: NBR 14892.

4.4.2. Ensaio de flamabilidade para a UL-94

Existem dois métodos de ensaio de flamabilidade pela norma UL-94, o método A e o método B. O ensaio executado na posição horizontal é chamado de “método A” e, o executado na posição vertical de “método B”. Nos ensaios pela norma – UL-94 – métodos A e B, o comprimento das amostras deve ser tal que permita a eventual combustão de 125 mm.

As amostras de filmes de tintas das marcas A, B, C, D e E foram pré-acondicionadas, em estufa, a uma temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de $50 \pm 5\%$, por um período mínimo de 48 horas.

Os ensaios foram realizados no interior de uma câmara com um volume interno mínimo de 0,5 m³, equipada com sistema de exaustão para remoção dos produtos de combustão.

O bico de Bunsen (queimador) apresenta um comprimento de 100 ± 10 mm e um diâmetro interior de $9,5 \pm 0,3$ mm.

As amostras ensaiadas pela UL-94 foram realizadas em dois conjuntos (set) de cinco amostras, sendo um conjunto para o método A e outro conjunto para o método B, no formato de barra padrão, com um comprimento de $125,0 \pm 5,0$ mm por $13,0 \pm 0,5$ mm de largura e espessura não superior a 13,0 mm, tendo as arestas lisas.

Durante o ensaio, pelo método A, o corpo de prova fica apoiado sobre uma tela de arame no eixo horizontal, (Figura. 4.4) e pelo método B, o corpo de prova é suspenso, verticalmente, a

uma altura de 300 ± 10 mm da superfície e fibras de algodão são colocadas na superfície, logo abaixo da placa, conforme ilustra (Figura. 4.5).

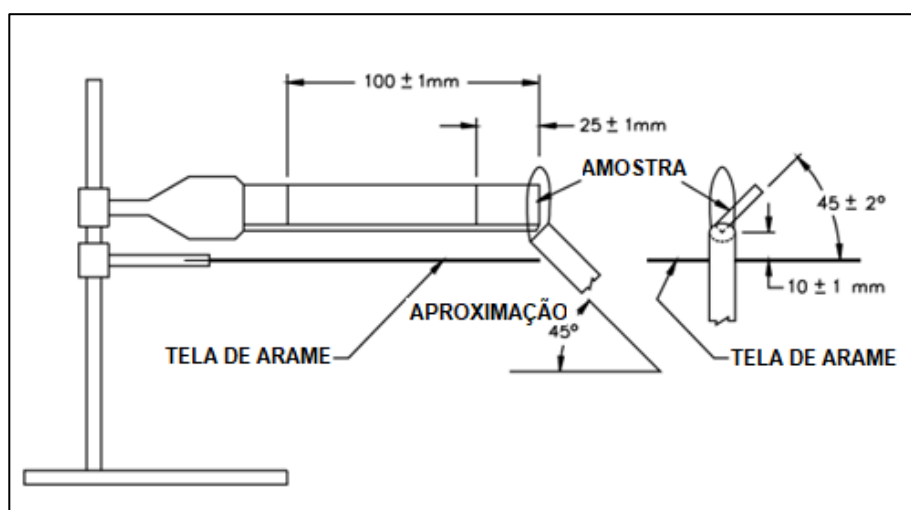
4.4.2.1. Procedimento para ensaio da norma - UL-94 - método A - horizontal

Cada amostra a ser testada foi marcada com duas linhas perpendiculares ao eixo longitudinal da barra, a 25 ± 1 mm e a 100 ± 1 mm, a partir da extremidade livre. Este corpo de prova foi fixado com seu eixo transversal, inclinado em $45^\circ \pm 2^\circ$. Já o queimador é suportado a 45° em relação a horizontal e foi ajustado até produzir uma chama de cor azul, com 20 ± 1 mm de altura, onde posteriormente foi posicionado a 45° em relação a horizontal.

A chama foi aplicada na borda inferior da extremidade livre, mais perto da marca dos 25 ± 1 mm, de modo que esta chama, alcançasse uma profundidade de 6 ± 1 mm do eixo longitudinal deste corpo de prova. Esta chama foi aplicada por 30 segundos, e então retirada para então iniciar a cronometragem, quando a frente da chama atingisse a marca dos 25 ± 1 mm e interrompendo a mesma, quando a chama chegasse à marca dos 100 ± 1 mm ou se houver a auto-extinção desta chama (Tabela. 4.2).

Foi medida a extensão da queima entre as marcas de 25 ± 1 mm e 100 ± 1 mm. Caso a frente de chama passou a marca de 100 mm, $L = 75$ mm, e se apenas uma amostra, deste conjunto não cumprir os requisitos, o outro conjunto, de três amostras deverá ser ensaiado. Todas as amostras, deste segundo conjunto, devem satisfazer os requisitos de acordo com a espessura para que, a mesma, seja classificada como HB, (Tabela. 4.3).

Figura. 4.4. Esquema para o ensaio de flamabilidade horizontal – UL-94 – Método A.

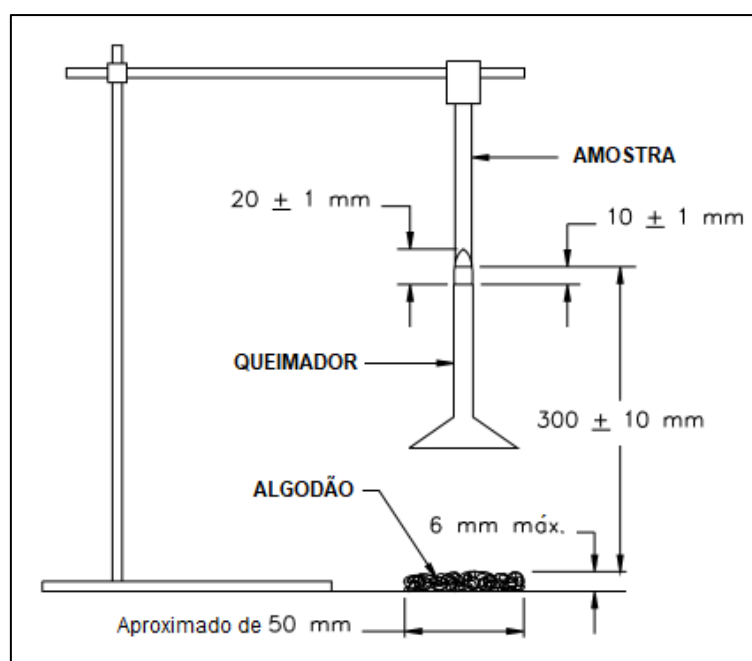


Fonte: UL-94.

4.4.2.2. Procedimento para ensaio da norma - UL-94 - método B - vertical

Estas amostras foram presas, cada uma ao seu tempo de ensaio, em um prendedor a 6 mm do seu limite superior, isto no eixo longitudinal, de maneira que o limite inferior da amostra, estivesse a 300 ± 10 mm, acima da camada horizontal do algodão. O queimador foi ajustado até produzir uma chama na cor azul, com 20 ± 1 mm de altura, esta chama foi aplicada na borda inferior, diretamente sob a amostra. O tempo de aplicação desta chama foi de 10 segundos, logo após, foi removido este queimador, para então se inicia o registro de t1. Nota: caso ocorra a extinção da chama, durante a queima, posicionar imediatamente o queimador sobre a amostra e aplicar novamente a chama por mais 10 segundos e, então, registrar os tempos t2 e t3, conforme mostra a (Figura. 4.5).

Figura. 4.5. Esquema para o ensaio de flamabilidade vertical – UL-94 – Método B.



Fonte: UL-94.

Na (Tabela. 4.2) mostram os critérios de avaliação do teste de queima vertical, utilizados nos testes de Flamabilidade segundo a norma UL-94, onde: t1 corresponde à duração da chama no corpo de prova após a primeira aplicação; t2 é a duração da chama no corpo de prova, após a segunda aplicação e, t3 indica a duração da chama, mais a incandescência, após a segunda aplicação de chama.

Nestes testes foram observadas as dimensões da propagação da queima, a emissão de gotas incandescentes ou fagulhas e o incêndio no algodão posicionado logo abaixo. Ver critérios de classificação de flamabilidade na (Tabela. 4.3).

Tabela. 4.2. Critérios de avaliação do teste de queima vertical.

Critérios	V0	V1	V2
Valores individuais de t1 e t2 para os 5 corpos de prova	<10s	<30s	<30s
Somatória de (t1+t2) para os 5 corpos de prova.	<50s	<250s	<250s
Valores individuais de t3.	<30s	<60s	< 60s
Queima com chama ou incandescência até o prendedor.	Não	Não	Não
Queima do algodão por gotas ou fagulhas emitidas.	Não	Não	Sim

Fonte: UL – 94.

Caso não ocorra a autossustentação da chama, o material é caracterizado através das seguintes classificações conforme (Tabela. 4.3).

Tabela. 4.3. Critérios de classificação de flamabilidade.

Classificação de Flamabilidade	Descrição
Classificação V0	Quando a soma dos tempos de duração da chama não for superior a 50 segundos e a se a camada de algodão, que permanece sob o corpo de prova, na base, não incendiou por gotejamento do material ensaiado.
Classificação V1	Quando a soma dos tempos de combustão não for superior a 250 segundos e sem queima do algodão por gotas ou fagulhas emitidas.
Classificação V2	Quando a soma dos tempos de combustão não for superior a 250 segundos, mas a camada de algodão incendeia pelo gotejamento do material.
Classificação HB	Quando a queima horizontal é lenta, com espessura de 3 a 13 mm e com uma taxa de combustão não superior a 40 mm / min., durante o intervalo de 75 mm, da amostra ou para antes da marca de 100 mm. Os materiais classificados como HB são considerados "auto-extinguíveis".

Fonte: UL – 94.

4.5. Análise dos resíduos sólidos, líquidos e gasosos

4.5.1. Avaliação dos filmes de tintas por Análise Termogravimétrica

Para avaliar os patamares da decomposição térmica dos filmes de tintas acrílicas, e assim determinar as temperaturas para as coletas dos gases no sistema de coleta de gases construído para este fim, foi utilizado um equipamento de análise termogravimétrica (TGA) da marca SDT Q600[®]. As condições padrão de análises foram: aquecimento de 25 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio e oxigênio e porta-amostra de platina.

As temperaturas T_{onset} e T_{endset} , representam o início e o fim do aumento da taxa de degradação (% massa/temperatura) respectivamente, ver (Figura. 5.3 e Tabela. 5.6). As temperaturas T_{peak} , representam a temperatura de máxima degradação e T2 e T3 as degradações secundárias.

4.5.2. Sistema para coleta de gases, líquidos e sólidos

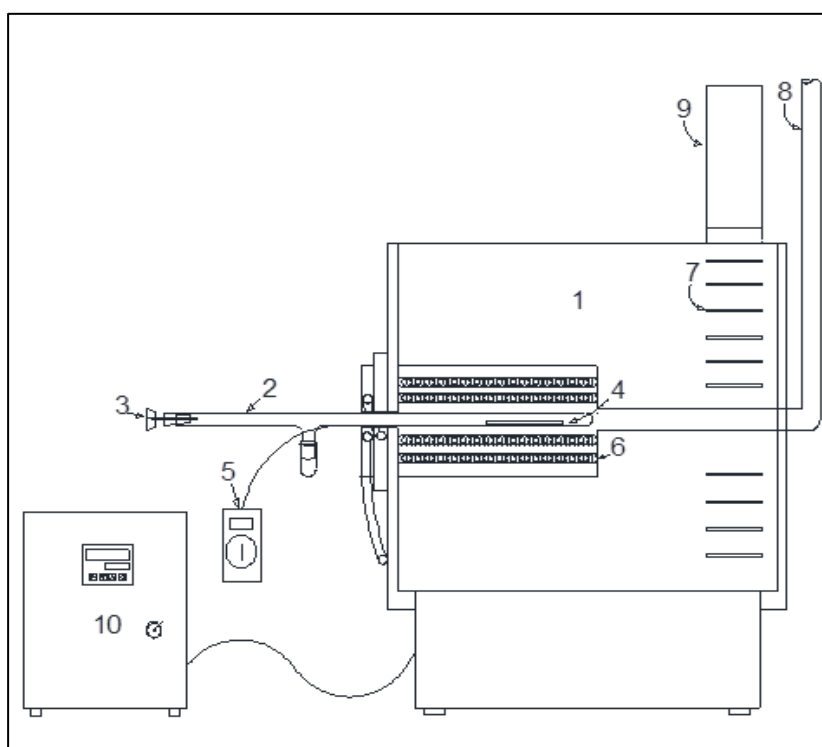
O sistema para a coleta de gases procedentes do aquecimento até a queima total gerando um carvão carbonáceo e ainda sendo possível fazer a extração de uma fase líquida, conforme mostrado nas (Figura. 4.6), foi desenvolvido um pirolisador que simula uma condição de incêndio de filmes de tinta em uma atmosfera isolada e sem alimentação de ar contínuo.

Como métodos semelhantes têm-se: a análise térmica, que reproduz separadamente os processos de fase gasosa e líquida da combustão flamejante, em um único teste de laboratório é descrito um processo de pirólise anaeróbica de plásticos sólidos, a uma taxa de aquecimento constante e oxidação térmica completa (combustão não inflamável) dos gases evoluídos fornece a taxa, quantidade e temperaturas sobre as quais o calor é liberado por uma queima de um sólido. Uma base física para o método, o procedimento de teste e a relação dos parâmetros de inflamabilidade com a resposta ao fogo e a chama de resistência dos plásticos (LYON *et al.*, 2007) e o forno de tubo em estado estacionário ISO / TS 19700 que foi projetado para medir os rendimentos de produtos de combustão, e, em particular, produtos de combustão tóxicos, sob uma variedade de diferentes decomposições especificadas condições que ocorrem em incêndios em grande escala no compartimento. A fim de estabelecer a repetibilidade e reprodutibilidade do método para estudos interlaboratorial e análises estatísticas (PURSER *et al.*, 2013).

Neste modelo, a cinética química padrão é simplificada como uma reação em uma etapa em que o combustível reage com o ar ambiente: oxigênio, nitrogênio, vapor de água e monóxido de carbono; diretamente para formar os produtos: nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de água e fuligem (YUEN *et al.*, 2018).

Contudo, tem-se um tubo de quartzo de 12 mm de diâmetro, com 82 ml de volume interno, fechado em um dos lados, que foi utilizado como câmara de pirólise para a queima. Esse tubo foi acomodado em um forno resistivo tipo mufla, através de um orifício na porta. Foi utilizado um termopar tipo K, preso ao tubo de quartzo, que serviu para confirmar a temperaturas junto à amostra. Para evitar a perda dos gases e garantir a eficiência da pirólise nas coletas, foi utilizada uma vedação de silicone, com tamponamento roscado, e transpassada por uma agulha de seringa hospitalar de duplo fluxo, com tampa de segurança, conforme mostra (Figura. 4.6).

Figura. 4.6. Sistema de queima para coleta de gases e líquidos.



Descrição por itens:

1. Forno tipo Mufla – C 500 mm x L 650 mm x A 650 mm
2. Tubo de pirólise em quartzo – 82 mL – C 617 mm x DIN 10 mm
3. Rolha de silicone com agulha tamponada
4. Barca para colocação de amostra
5. Multímetro com termopar – tipo K
6. Resistências elétricas
7. Ventilação
8. Exaustão
9. Medidor de temperatura – máx. 1200 °C
10. Controlador de temperatura - PID

Fonte: o Autor.

A amostra foi acondicionada em uma barqueta de quartzo (Figura. 4.6 – (item 4)), inserida pelo orifício, do (item 3) até final do tubo. Na sequência, o tubo foi fechado com a rolha e a mufla ligada. A câmara de pirólise (tubo de quartzo (item 2)) e a barqueta (item 4) foram limpas com água e sabão neutro, enxaguadas com álcool isopropílico e, secas com ar quente, antes de cada experimento. Durante o aquecimento, amostras de gases foram extraídas (Figura. 4.6 – (item 3)) por ampolas de coleta de gás com septo de PTFE/silicone, evacuados por 15 min, até 24 horas antes da coleta. As coletas de gases foram realizadas nas temperaturas determinadas pelas análises de TGA/DTG.

4.5.3. Avaliação dos gases por Cromatografia a Gás

As análises dos gases foram realizadas em um cromatógrafo a gás PerkinElmer®, modelo Clarus 580, com detector FID (*flame ionization detector*), equipado com metanador e coluna Elite Plot Q (0,53 mm i.d., 20 µm de espessura de filme de fase estacionária, 30 m de comprimento). Foi utilizado hélio como gás de arraste, associado com ar sintético e gás hidrogênio para a geração da chama do FID e do metanador. As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura do injetor 200 °C, temperatura do detector: 350 °C, temperatura do forno: 50 °C (isotérmico), vazão do gás de arraste 10 mL/min⁻¹ - He, injeção com divisão de fluxo (Split - 1:10), volumes injetados 50-400 µL e calibrado com padrões para detecções de CO e CO₂.

Para se chegar à conversão de ppm para m³, utilizou-se o percentual de sólidos de uma lata de 3.600 mL, de cada marca de tinta, multiplicados pela densidade de 1,24 g/cm³ para ambas as marcas de tintas, divididos pela capacidade de rendimento de uma lata / m², que é diferente para cada fabricante, multiplicado por 5 lados e 3 demãos, para chegar à g / m³ de (filme seco). Do resultado em gramas de (filme queimado), obtido em forno, com equipamento de pirólise, multiplicados por 10⁶ m³ e divididos pelo volume da secção, interna, do equipamento. Com esses resultados, aplicou-se a equação: g / m³ de (filme seco), multiplicados pelo total dos gases em ppm, obtidos pela cromatografia a gás, e divididos por g / m³ de (filme queimado) no equipamento de pirólise, chegou-se à razão e proporção de m³ totais, para ser utilizado na conversão de ppm para m³ de cada etapa de temperatura, Eq. (1).

$$ppm (CO \text{ ou } CO^2) / m^3 = \frac{((filme \text{ seco}) g/m^3) \cdot ((total \text{ de gases}) ppm)}{((filme \text{ queimado}) g/m^3)} \quad (1)$$

Nota: este cálculo deve ser interpretado e reproduzido, seguindo o disposto, no exemplo do (Anexo 8 - Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3), nas tabelas de conversões de ppm foram usadas uma área de 31,2 m³ (referente a um cômodo padrão – 4 m (comprimento) X 3 m (largura) X 2,60 m (pé-direito)) usado na construção civil. Com os valores, destas tabelas, têm-se as referências em ppm, que convertidas para percentual, em volume no ar, obtêm-se os resultados fisiológicos de mal-estar ou ações incapacitantes, descritas nas (Tabelas 5.10 e 5.11).

4.5.4. Caracterização dos filmes de tintas em pré e pós queima

Para a caracterização dos filmes secos de tintas – pré queima e dos filmes carbonizados – pós queima, para as análises das marcas A, B, C, D e E, foi utilizada para a avaliação da morfologia microestrutural dos compósitos, o Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), da marca HITACHI e modelo SU-70, com resolução de 1,0 nm a 15 kV e faixa de aumentos de 6.000 a 30.000 vezes, tensão de aceleração de 15 kV e sistema EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) acoplado. Para ambas as técnicas, as amostras foram acondicionadas sob vácuo, fixadas sobre suporte metálico e, em seguida, submetidas ao processo de metalização com Au-Pd, realizado para aumentar a condução elétrica da amostra.

As avaliações das morfologias das amostras carbonizadas foram realizadas sobre a superfície. A realização destas análises e verificações tem o propósito de identificar características de queima e os metais presentes nos polímeros acrílicos (SEGANTINI *et al.*, 1996).

4.5.5. Avaliação por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-MS

A técnica de ICP-MS, permite a quantificação de elementos em nível de traços (BENTLIN *et al.*, 2009). Neste sentido foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da Agilent - modelo 7700x. Equipamento operado no modo com He contendo um percentual de óxidos (CeO/Ce) inferiores a 1% e carga +2 (Ba²⁺/Ba⁺) inferiores a 3%. Foram monitorados os isótopos dos elementos: ²⁷Al, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁵⁸Ni, ⁶³Cu, ⁶⁴Zn, ⁷⁵As, ¹¹¹Cd, ²⁰²Hg, ²⁰⁸Pb. A seleção desses isótopos foi baseada na maior intensidade obtida em uma avaliação inicial e na verificação da ausência de efeitos dos constituintes poliatômicos da matriz.

Tendo-se nesse equipamento os fluxos de gases: auxiliar, de plasma e de nebulização e estando em condições de análises, foram utilizados os seguintes parâmetros: potência: 1550W, velocidade de nebulização: 0,1 rps, gás carreador: 1,3 L/min⁻¹, gás interruptor: maquiagem = 0

L/min, energia de discriminação cinética de 5V, fluxo da cela de colisão de 4 L/min⁻¹ - He, tempo de amostragem em triplicata de 0,3 s e profundidade da amostra de 10 mm.

As amostras dos condensados em estado líquidos dos filmes de tintas das marcas A, B, C, D e E e padrões: Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Cd, Hg e Pb, foram acrescidos (0,25 mL) de cloreto de ouro (1 mgL⁻¹, para complexação do Hg) e digeridas com adição de ácido nítrico em 65%, estando em sistema aberto e em bloco a 150 °C e houve a adição de peróxido de hidrogênio na etapa final. Após a digestão, foi realizada evaporação e reconstituição das amostras com 2% de ácido nítrico, no volume final de 5 mL. Esta metodologia foi baseada no trabalho de PALLAVICINI *et al.*, (2018) e os procedimentos empregados são justificados em virtude da investigação para se determinar a presença ou traços das propriedades padrões, em que o equipamento pode detectar, sobre as amostras analisadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com as caracterizações das amostras dos filmes de tinta, de cinco marcas distintas e de fabricação brasileira, quanto aos ensaios de flamabilidade, índice de propagação de chama; quantificação em ppm dos gases com a utilização da CG e caracterização dos resíduos líquidos e sólidos correspondentes à queima, utilizando as técnicas de ICP-MS e MEV/FEG/EDS.

5.1. Características físicas dos filmes de tinta

5.1.1. Espessuras, massas e massas específicas

As espessuras das tintas A, B, C, D e E estão na (Tabela. 5.1) com as diferenças entre os estados de tintas líquidas e seu resultado em filmes, após secagem em ambiente, com a devidos percentuais de perdas de massas.

Com os percentuais de perdas de massas das tintas, observa-se que a tinta A, com 45%, possui o menor percentual, em relação as marcas (B, C, D e E). O percentual mais alto que foi o da tinta B, com 56% em relação às outras 4 (quatro) tintas (A, C, D e E). Com relação às 3 (três) tintas (C, D e E), permaneceram com percentuais de perdas de massas em 53, 55 e 52 %, (Tabela. 5.1). Com essas ressalvas, observa-se que, a cada 2 (duas) latas de tintas, empregadas em um cômodo residencial, com a secagem natural, teremos a proporção de 1 (uma) lata de tinta, em estado de filme seco, permanente ao substrato (parede). Mais a diante nas (Tabelas 5.10 e 5.11) serão discutidas as relações entre as 5 (cinco) marcas de tintas, em um cômodo, e as suas influências fisiológicas sobre as liberações de gases de monóxido de carbono e dióxido de carbono, durante a elevação da temperatura, em decorrência do ciclo do fogo em um incêndio.

Tabela. 5.1. Pesos e percentuais de perda de massas para as tintas A, B, C, D e E.

Tintas	Tintas Líquidas	Tintas Secas	Percentuais de Perda de Massa (Filmes)
A	6,5916 g	2,9955 g	45%
B	6,0451 g	3,3564 g	56%
C	6,8015 g	3,5708 g	53%
D	5,9272 g	3,2078 g	55%
E	5,9275 g	3,0892 g	52%

Fonte: o Autor.

A (Tabela. 5.2), traz as médias com o desvio padrão dos resultados de espessuras e massas, obtidos em triplicata, e o volume e massas específicas, das tintas (secas), onde estão expressas as espessuras dos filmes, obtidos após a completa secagem das tintas e os demais resultados de volumes e massas. Observa-se pelas espessuras e desvios padrão, que existem semelhanças nas espessuras das tintas produzidas. Estes fatos decorrem pelos métodos de aplicação de medidas, mistura e espalhamentos em fôrmas, específicas para este trabalho.

Tabela. 5.2. Espessuras, volume, massa e massa específica das tintas A, B, C, D e E.

Marca	Espessura/desvio padrão (mm)	Volume (cm ³)	Massa (g)	Massa específica g/cm ³
A	3,71 ± 0,13	0,21	0,043 ± 0,003	0,190
B	3,28 ± 0,16	0,23	0,046 ± 0,001	0,200
C	3,24 ± 0,47	0,21	0,049 ± 0,005	0,233
D	3,81 ± 0,11	0,22	0,047 ± 0,003	0,214
E	3,99 ± 0,14	0,23	0,043 ± 0,002	0,187

Fonte: o Autor.

Pode-se observar que as espessuras das tintas estão acima de 3 mm, resultado da relação entre massa em gramas e suas massas específicas, porque possuem viscosidades e densidades aproximadas, ver (Tabelas. 5.1 e 5.2). Quanto as espessuras serem maiores que o normalmente aplicadas em paredes, menor que 1 mm, foi gerada propositalmente, para adequar aos testes, tanto o de flamabilidade, quanto o de geração de gases no equipamento de pirólise, para serem analisados pela Cromatografia a Gás, e que a realidade do emprego de espessuras mais finas, inferiores ou igual a 1 mm, em paredes de cômodos residenciais, são corrigidas com o devido balanço estequiométrico para os cálculos de concentração do m³.

5.2. Ensaios normativos de flamabilidade

Os resultados dos ensaios de flamabilidade orientados pela NBR 14892 (método horizontal) e UL-94 (métodos horizontal e vertical), advindos de uma quintuplicata de ensaios, segundo as (Tabelas. 4.1 e 4.3), “Critérios de Classificação do Grau de Flamabilidade”, estão apresentados na (Tabela. 5.3). Observa-se, nesta tabela, que as cinco marcas de tintas, apresentam enquadramentos de graus de flamabilidade distintos, certamente em virtude de suas composições físico-químicas, de percentuais de agentes retardante a chama, da orientação dos ensaios, da geração

de gases e vapores durante a pirólise e da convecção dos gases emanados durante a queima dos filmes. Nas (Tabelas 5.12 e 5.13) são apresentados os resultados dos percentuais atômicos das microanálises por EDS, dos agentes retardantes a chama, existentes nas tintas, em momentos de pré e pós queima, então, com a correlação estes percentuais aos testes de flamabilidade, em comentários logo abaixo, tenta-se entender e justificar melhor as classificações em ordenação.

Tabela. 5.3. Classificações de flamabilidade das amostras pelos métodos – NBR 14.892, UL-94 - HB – Método - A e UL-94 – Método - B.

Filmes de Tintas	A	B	C	D	E
NBR14.892 (Método Horizontal)	(Classificado) Não Combustível Tipo - A	(Classificado) Auto-Extinção Tipo - D	(Classificado) Auto-Extinção Tipo - D	(Classificado) Auto-Extinção Tipo - B	(Classificado) Auto-Extinção Tipo - B
UL 94 – A (Método Horizontal)	(Classificado) HB Não Combustível	(Classificado) HB Auto-Extinção	(Classificado) HB Não Combustível	(Classificado) HB Auto-Extinção	(Classificado) HB Auto-Extinção
UL 94 – B (Método Vertical)	(Não Classificado) Inflamou-se por completo	(Não Classificado) Inflamou-se por completo	(Não Classificado) Inflamou-se por completo	(Não Classificado) Inflamou-se por completo	(Não Classificado) Inflamou-se por completo

Fontes: – NBR 14.892 e UL-94.

A tinta A em relação à NBR 14892 foi classificado não combustível - tipo A e em relação à norma UL-94, este mesmo filme, foi classificado não combustível - HB, pelo método horizontal. Relacionando a mesma norma, UL-94, mas pelo método vertical, não houve classificação por inflamar-se por completo. Para esta marca houve igualdade de resultados para ambas as normas, inclusive em seus comportamentos de não queima e sem avanço da combustão.

A tinta B em relação à NBR 14892 foi classificado por auto-extinção – tipo D e em relação à norma UL-94 foi classificado auto-extinção - HB, pelo método horizontal. valendo-se dos tempos de cronometragem do avanço da combustão do fogo, em relação às linhas de marcação de referência das amostras. Todavia, pela mesma norma, UL-94, mas pelo método vertical, não houve classificação por inflamar-se por completo.

A tinta C em relação à NBR 14892 foi classificado por auto-extinção - tipo D e em relação à norma UL-94 foi classificado não combustível - HB, pelo método horizontal, para este caso, esta foi a única marca que apresentou uma pequena disparidade entre não combustão e tempos propagação da combustão até a auto-extinção, período que antecede a primeira linha de marcação e que dá início a temporização da amostra. Contudo, então percebe-se que pode haver diferenças

qualitativas, em virtude de tamanho da amostra e no comportamento da propagação da combustão em razão à taxa de queima e poder calorífico, mesmo que por alguns segundo a mais de queima, até a auto-extinção, entre a comparação e aplicação de normas correlatas. Todavia, pela mesma norma, UL-94, mas pelo método vertical, não houve classificação, por inflamar-se por completo.

A tinta D em relação à NBR 14892 foi classificado por auto-extinção - tipo B, já pela norma UL-94, foi classificada como auto-extinção - HB, isto pelo método horizontal, denotando então a confirmação da similaridade em comportamentos de queima entre as duas normas pelo método horizontal. Entretanto, pela mesma norma, UL-94, mas pelo método vertical, não houve classificação, por inflamar-se por completo.

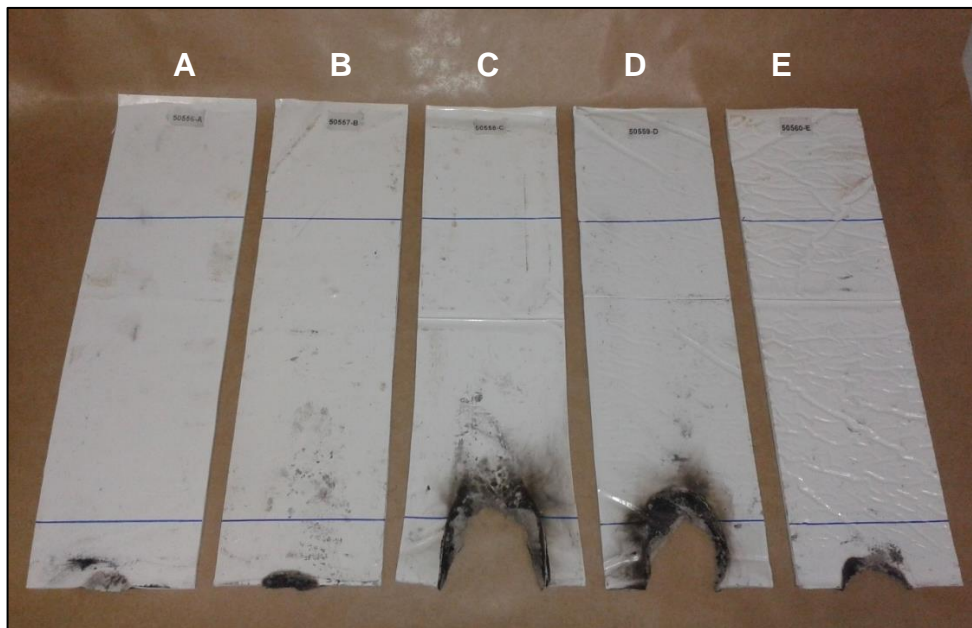
A tinta E em relação à NBR 14892 foi classificado por auto-extinção - tipo B, pela norma UL-94, foi classificada como auto-extinção - HB, pelo método horizontal, coincidindo os comportamentos em normas distintas, mas correlatas. Contudo, pela mesma norma, UL-94, mas pelo método vertical, não houve classificação por inflamar-se por completo.

As comparações entre normas de flamabilidade, podem ressaltar diferenças que são compreendidas pelas quantificações de gases, mas analisando pelas colunas da (Tabela. 5.3), pode-se classificá-las por graus de qualidade ao comparar as similaridades e, sendo assim, escolher a tinta por esse método de praticidade. A comparação entre normas técnicas similares, significa dizer que foram ensaiadas amostras com diferentes tamanhos, isto torna-se um fato relevante sobre a queima, quando em sentido horizontal. No entanto, no sentido vertical, todas as amostras propagaram o fogo, de maneira que é gerada uma contradição entre os métodos horizontais. Seguindo o conceito de direcionamento da amostra, ressalta-se entender sobre a necessidade de complementação de estudos por equipamento de precisão analítica para entender comportamentos e julgar a qualidade com melhores parâmetros.

5.2.1. NBR 14892 – Testes de queima horizontal

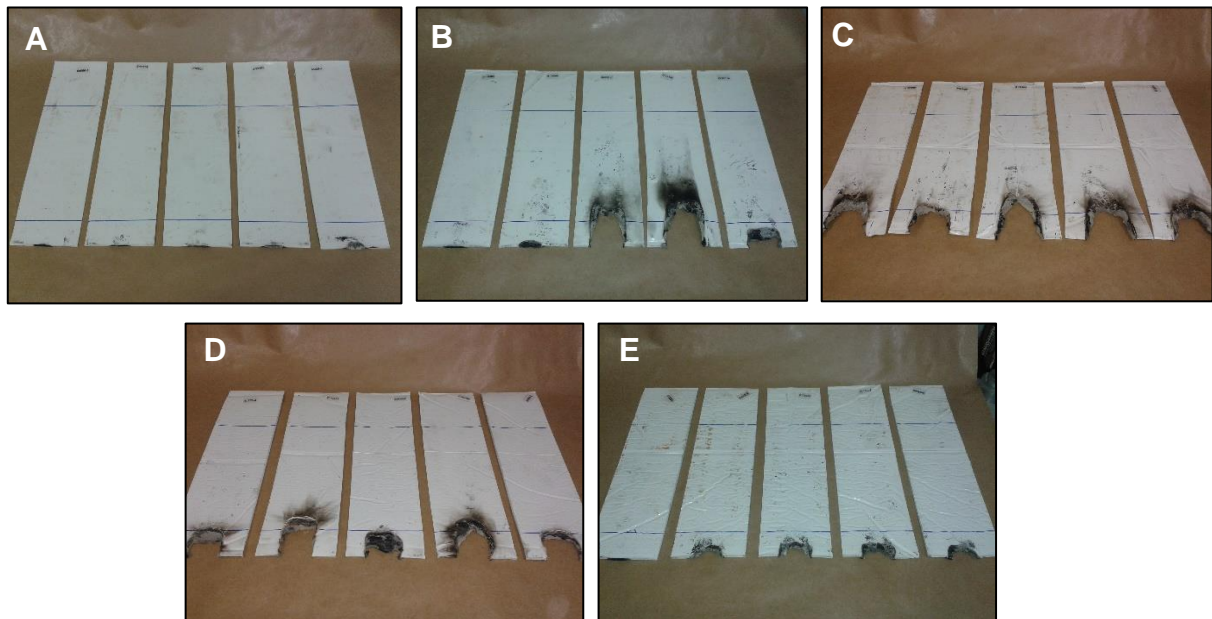
Na (Figura. 5.1) é apresentado como critério de comparação dentre os ensaios, a extensão da queima entre as tintas A, B, C, D e E e na (Figura. 5.2) traz os resultados das replicatas. Estes ensaios de flamabilidade, orientados pela NBR 14892 (método horizontal) podem orientar visualmente a relação comparativa entre a tabela de classificação de resultados, (Tabela. 5.3), em que as tintas foram categorizadas por tipos, que fazem referência a materiais não combustíveis – tinta A ou que possuem a auto-extinção – tintas B, C, D e E.

Figura. 5.1. Comparativos da extensão de queima das tintas A, B, C, D e E, pela NBR 14892.



Fonte: o Autor.

Figura. 5.2. Extensão de queima sequencial das tintas – A, B, C, D e E pela NBR 14892.



Fonte: o Autor.

Ao serem comparados os ensaios pela (Figura. 5.1) percebe-se a diferença da extensão de queima, entre as amostras de tintas, de indústrias diferentes, mas com o mesmo dimensionamento de queima, em mesmo sentido e direção, conforme as marcações e orientações da NBR 14892. Na (Figura. 5.2) as quintuplicatas de cada tinta, possuem certa uniformidade na extensão de queima, onde são geradas as confirmações de enquadramento normativos por repetições.

5.2.2. Norma UL – 94 – testes de queima - método A - horizontal – HB

Os ensaios de queima são orientados pela norma americana UL-94, quando atendidos os requisitos normativos, podem classificar as amostras ensaiadas com autoextinguíveis – HB, onde neste caso teve a propagação da chama, mas parou logo em seguida ou até antes da segunda marcação. No entanto, também, pode ocorrer outro comportamento, o de não propagador de chama, complementando a classificação, de material como não-combustível.

Observam-se que todas as marcas de tintas A, B, C, D e E foram classificadas com HB, ou seja, por conceito normativo todas estas marcas são autoextinguíveis, quanto a propagação de chama. No entanto as marcas de tintas A e C obtiveram uma qualidade complementar, dentre as outras marcas, pois elas não deixaram ocorrer a combustão do material, quando exposta ao tempo inicial de chama, portanto, elas foram denominadas, por seu comportamento não propagante de chama como não-combustíveis.

5.2.3. Norma UL – 94/01 – testes de queima – método B - vertical

Em todos os corpos de prova ensaiados pela norma americana UL-94 – método B - vertical, houve a queima total, que se estendeu completamente pelas amostras das tintas A, B, C, D e E, antes do término da aplicação de chama, que é de 10 segundos, que é aplicada antes do primeiro traço de referência, impossibilitando o registro de t1, t2 e t3, que estabelecem os traços de cronometragem. Conseqüentemente estas queimas, atingiram a garra do suporte e, também, ocorreu a ignição do algodão, em virtude de acontecer, o gotejamento incandescente do material. Em função dos resultados obtidos e considerando a classificação apresentada na tabela da norma UL-94 (requisitos para classificação V2, V1, V0), identificados que as amostras das tintas A, B, C, D e E não atendem aos requisitos de nenhuma destas classificações, (Tabelas. 4.2. e 4.3), apresentadas por esta norma.

Tendo em vista, o layout do ensaio, por ser vertical, favoreceu a propagação muito rápida da chama, com a convecção dos gases gerados, o que impossibilitou a cronometragem da evolução da queima das amostras. Porém, cabe destacar que as tintas apresentam espessuras permitida pelas normas NBR 14892 e pela UL94, ficando então estas espessuras, dentro dos padrões normativos, mesmo assim, não houve a possibilidade de enquadramento nesta norma, a UL-94 – método B.

Embora os métodos de ensaios de flamabilidade ou de reação ao fogo sejam executados nas indústrias, por exigências legais, em materiais poliméricos de veículos e de eletroeletrônicos, estes também devem ser ligados aos sistemas construtivos de materiais de acabamento e revestimento de qualquer natureza de ocupação, em edifícios e residências. MITIDIÈRE *et al.*,

(1998), ressalta que devem ser aplicados em materiais poliméricos empregados em equipamentos eletroeletrônicos, isolantes elétricos, materiais plásticos empregados em equipamentos de modo geral, móveis e estofados, e na construção civil. Assim, o crescente uso de materiais poliméricos, aliado às diversas tragédias que se sucedem a cada ano, envolvendo incêndios em ambientes domésticos ou coletivos, tem-se colocado em primeira pauta dos projetos, a possibilidade de aperfeiçoamento dos polímeros, quanto à prevenção de incêndio que permitam cobrir as carências de orientação, fiscalização e controle do uso de polímeros em materiais de construção (GALLO *et al.*, 1998).

Novos métodos de análises devem ser incluídos nas investigações das tintas poliméricas (MITIDIÈRE *et al.*, 1998).

Por outro lado, os testes de flamabilidade, mesmos os recomendados pela NBR 14892, não são quantitativos e dependem de propriedades e parâmetros extrínsecos ao material, como a geometria da amostra e a orientação da chama durante o procedimento do teste. Deste modo, os testes UL-94 e NBR 14892 não fornecem uma verdadeira medida de flamabilidade, e assim, as formulações dos produtos deixam de ser otimizadas. Alguns autores como LYON *et al.*, (2006) estabeleceram uma relação consistente entre a análise térmica e a flamabilidade para produtos poliméricos.

5.3. Queima de tintas no equipamento de pirólise

Com a aplicação e manuseio do equipamento de pirólise, acoplado ao forno tipo mufla, para a queima das amostras das tintas A, B, C, D e E, onde foram coletados os gases, líquidos e, ao final de cada processo, o carvão, a uma taxa de aquecimento de 13 °C, por minuto, ao limite de 750 °C. Na (Tabela. 5.4), são mostrados os quantitativos e percentuais iniciais dos filmes, dos líquidos e de carvão. Os objetivos desses ensaios de extrações de gases, foi o de associar um balanço percentual de perda de massas às concentrações de gases gerados, que são discutidos nos resultados de monóxido de carbono e dióxido de carbono, onde são comparadas as tintas, em relação as taxas de concentrações de ambos os gases, comparados aos resultados obtidos pela Cromatografia a Gás e correlacionando a toxicidade ou quanto a explosividade. No que se referem aos líquidos, em separado, foi o de possibilitar análises no ICP-MS, mas de modo qualitativo e quantitativo, pode-se observar que existe uma relação percentual de voláteis liberados, nas formas de vapores e gases nos ambientes, que podem favorecer o aumento do fogo nos incêndios e, antes disso, o aumento dos níveis de toxicidade nos ambientes, em decorrência do incremento do temperaturas, ainda sem o fogo em ambientes adjacentes, com possíveis ocupações de pessoas.

Tabela. 5.4. Percentuais de líquidos, gases e de carvão em pirólise – tintas A, B, C, D e E.

Filmes	Estado Sólido		Estado Líquido		Estado Sólido		Estado Gasoso
	Filmes (g)	Percentual	Condensado (mL)	Percentual	Carvão	Percentual	Percentual
	Iniciais	Filmes	Intermediários	Líquidos	Finais	Sólidos	Gases
A	1,7007	100 %	0,4231	31 %	0,9898	55 %	14 %
B	1,0987	100 %	0,2497	28 %	0,5876	47 %	25 %
C	1,5504	100 %	0,3463	28 %	0,8572	55 %	17 %
D	1,8430	100 %	0,4243	29 %	0,9977	54 %	17 %
E	1,0719	100 %	0,2502	29 %	0,5482	51 %	20 %

Fonte: o Autor.

Na (Tabela. 5.4) são apresentados os percentuais de líquidos e de carvão carbonoso, extraídos do processo de pirólise, para a tintas A, B, C, D e E. As amostras utilizadas durante a queima no aparelho de pirólise, produziram em estado líquido, 29 % de condensado (em média), este líquido foi coletado de maneira independente e 18,6 % de gases (em média). No estado sólido, observa-se que a média do percentual de sólidos foi de 52,4 %, sendo assim, podemos dizer que, ao fazer o balanço de massa, durante a queima são liberados em forma de vapores e gases, a metade do peso dessas tintas, e as influências desses comportamentos são demonstrados nas análises da Cromatografia a Gás, em suas quantificações em ppm, e na relação existente entre o ambiente e o comportamento de toxicidade.

5.4. Ensaios de TGA/DTG

A utilização de Análise Termogravimétrica – TGA/DTG para caracterizar e estabelecer a flamabilidade de materiais poliméricos foi descrito pela primeira vez no trabalho de CARROLL-PORCZYNSKI (1973). Já em 2007, LYON e colaboradores desenvolveram um equipamento para a análise térmica de polímeros, durante o aquecimento até a combustão, e um modelo matemático para estabelecer de maneira mais precisa a flamabilidade da amostra. A única restrição quando se utiliza o equipamento de Lyon é a taxa $\beta = dT/dt$ constante, que não representa a realidade de um incêndio. A capacidade da taxa de aquecimento utilizada nestas análises de TGA/DTG, foram de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, estando 84% abaixo da taxa de aquecimento para incêndios, em casos reais, que pode chegar a $62,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, ou seja, algumas centenas de graus Celsius, por minuto e, esta velocidade, irá variar conforme o material combustível existente no local de um incêndio real.

Porém, alguns parâmetros importantes sobre o comportamento dos polímeros frente ao incêndio também, podem ser obtidos na análise de uma curva de TGA. Apesar de não ser

diretamente um incêndio, pode-se obter de maneira quantitativa o comportamento dos filmes de tinta utilizados no trabalho. As curvas da TGA/DTG fornecem o histórico da perda de massa em função da temperatura sendo que, a primeira derivada indica a velocidade (dm/dt) com que a degradação ocorre. Na (Figura. 5.3) são apresentadas as curvas da perda de massa (% peso) em função da temperatura e a primeira derivada, durante o aquecimento da amostra em atmosfera de nitrogênio e ar sintético (20,1 % oxigênio e balanço em N_2), para as amostras dos filmes A, B, C, D e E, e na (Figura. 5.4) são apresentadas as relações comparativas entre todas as marcas, separadamente para as curvas de perda de massas e curvas das derivadas.

Observa-se uma diferença substancial entre as curvas que representam a porcentagem de massa (peso) perdida quando a atmosfera se torna oxidante, isto é, com ar sintético, em relação à perda de massa em atmosfera de nitrogênio. Conforme YUEN, 2018 e colaboradores, explicam em seu trabalho que esse comportamento era esperado uma vez que os filmes das tintas A, B, C, D e E são de natureza polimérica, cuja a resina é uma dispersão aquosa de PBA (poliacrilato de butila $[C_7H_{12}O_2]_n$) e, por isso, na degradação do PBA em atmosfera oxidante ocorre maior formação de água (YUEN *et al.*, 2018).

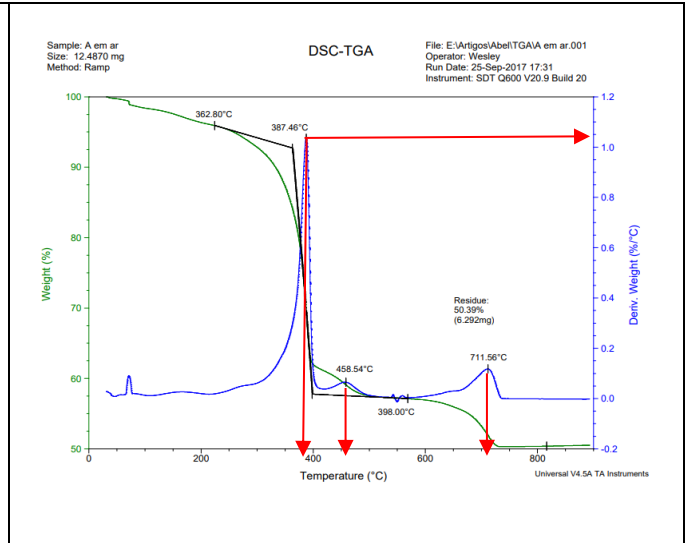
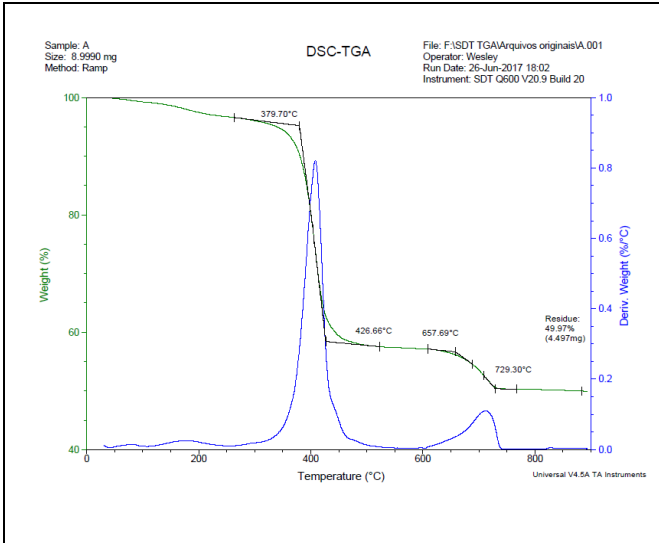
Observa-se ao analisar à primeira derivada para os experimentos realizados em atmosfera N_2 , que a maior taxa de degradação para os filmes A, B, C, D e E ocorrem próximas as temperaturas - $T_p = 400, 408,20, 406,39, 412,16$ e $417,67$ °C. Nestas temperaturas, a reação ocorre mais rapidamente, então, a T_p corresponde ao pico da degradação, maior geração de gases e fluidos, o que indica o início da etapa de pirólise. A T_p em atmosfera de N_2 é maior do que em ar sintético. Para as degradações em ar sintético, os picos de maior geração de gases e fluidos, para as amostras dos filmes A, B, D e E foram (387,46, 366,95, 373,46 e 373,72 °C), e equivalente aos picos em N_2 (406,39 °C) no caso do filme C. A taxa máxima de liberação de calor e a temperatura na qual isso ocorre, são características dos polímeros e estão relacionadas aos desempenhos, dos mesmos, frente ao fogo e de sua resistência à chama em detrimento às suas cargas minerais e metálicas (NASIR *et al.*, 2018).

Figura. 5.3. Curvas TGA/DTG dos filmes das tintas A, B, C, D e E.

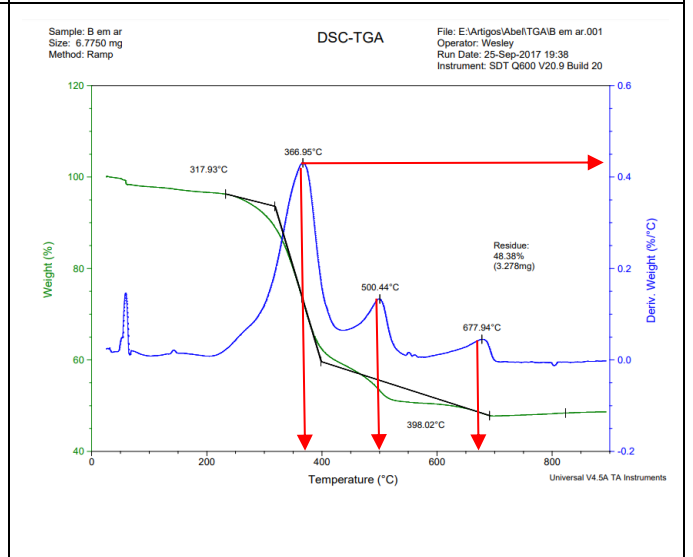
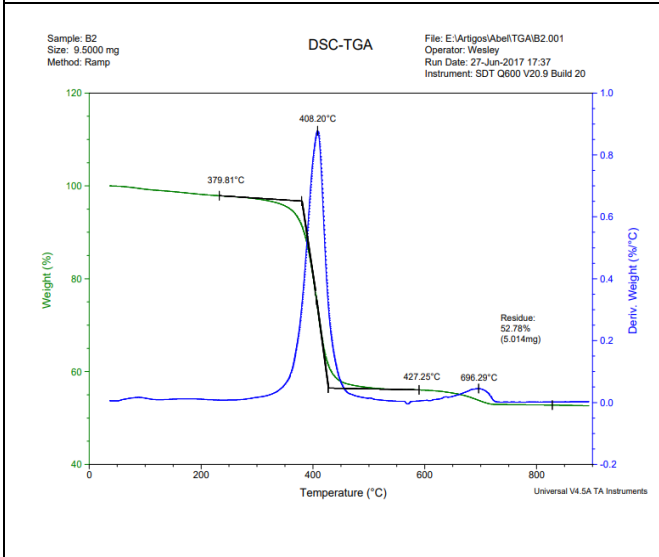
nitrogênio

ar sintético

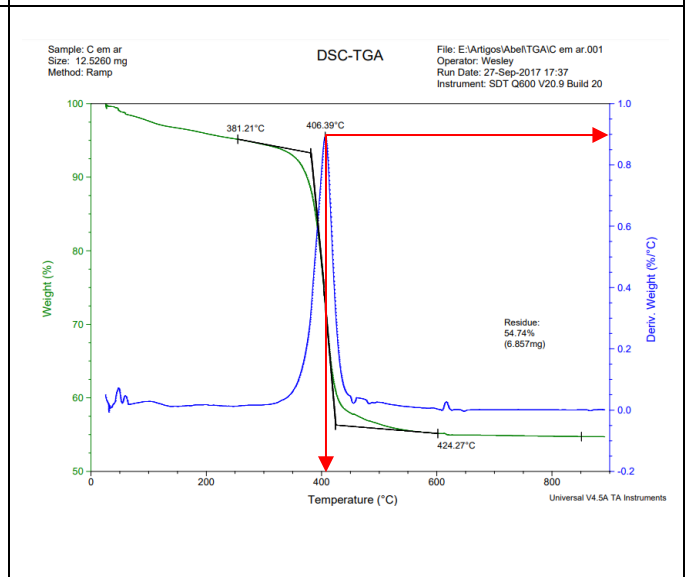
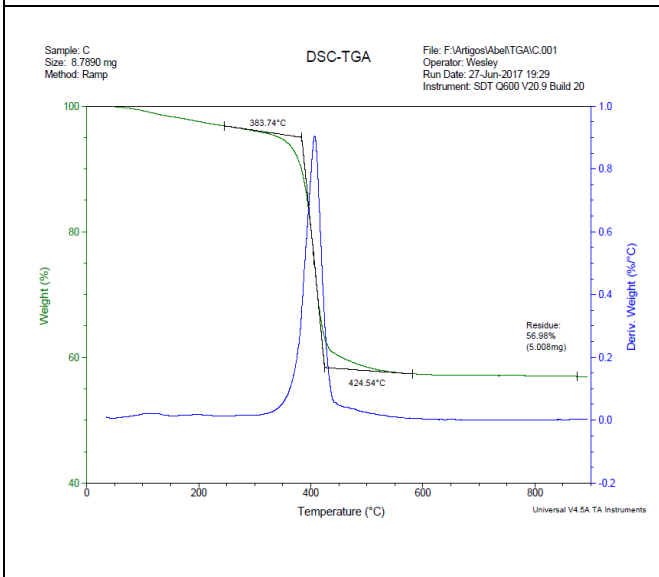
A



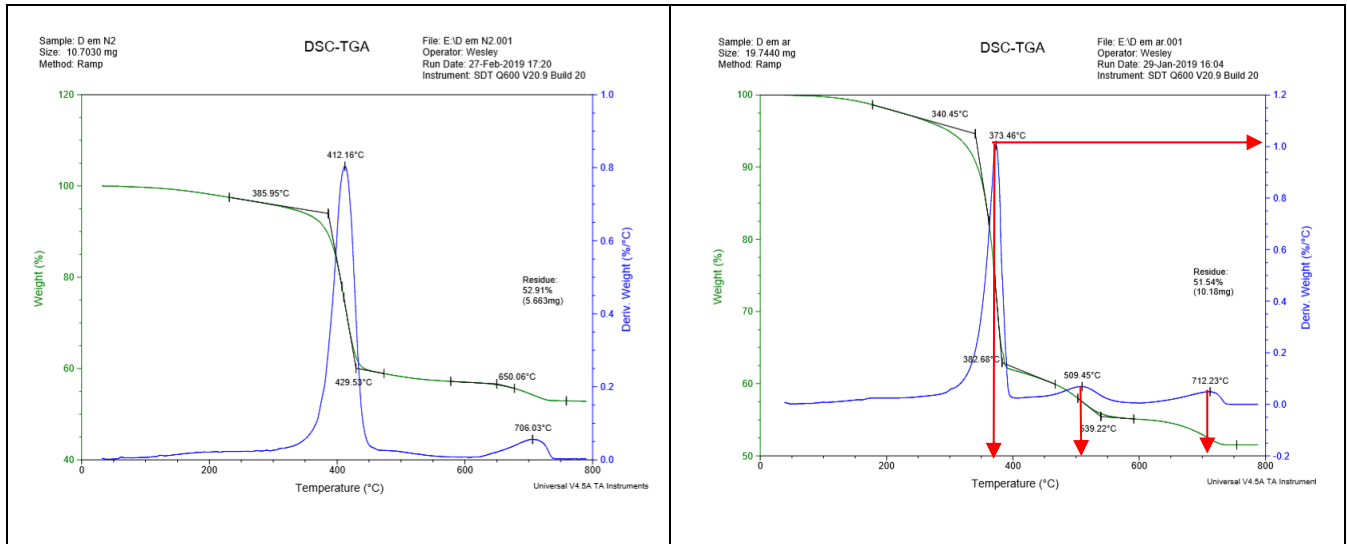
B



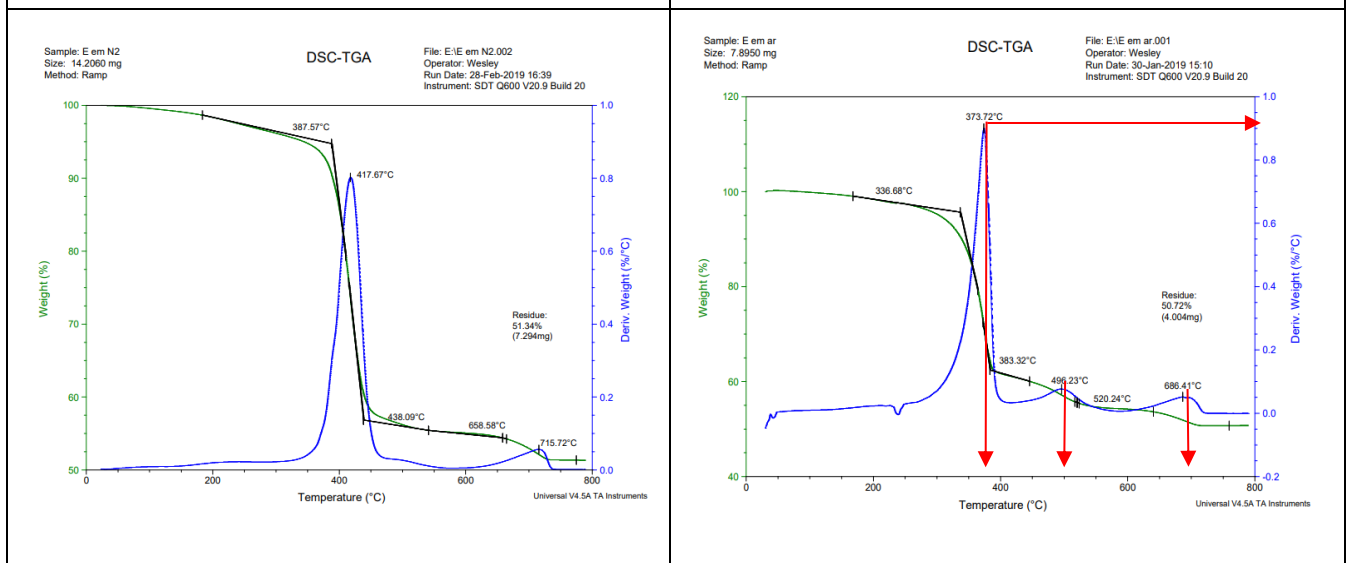
C



D



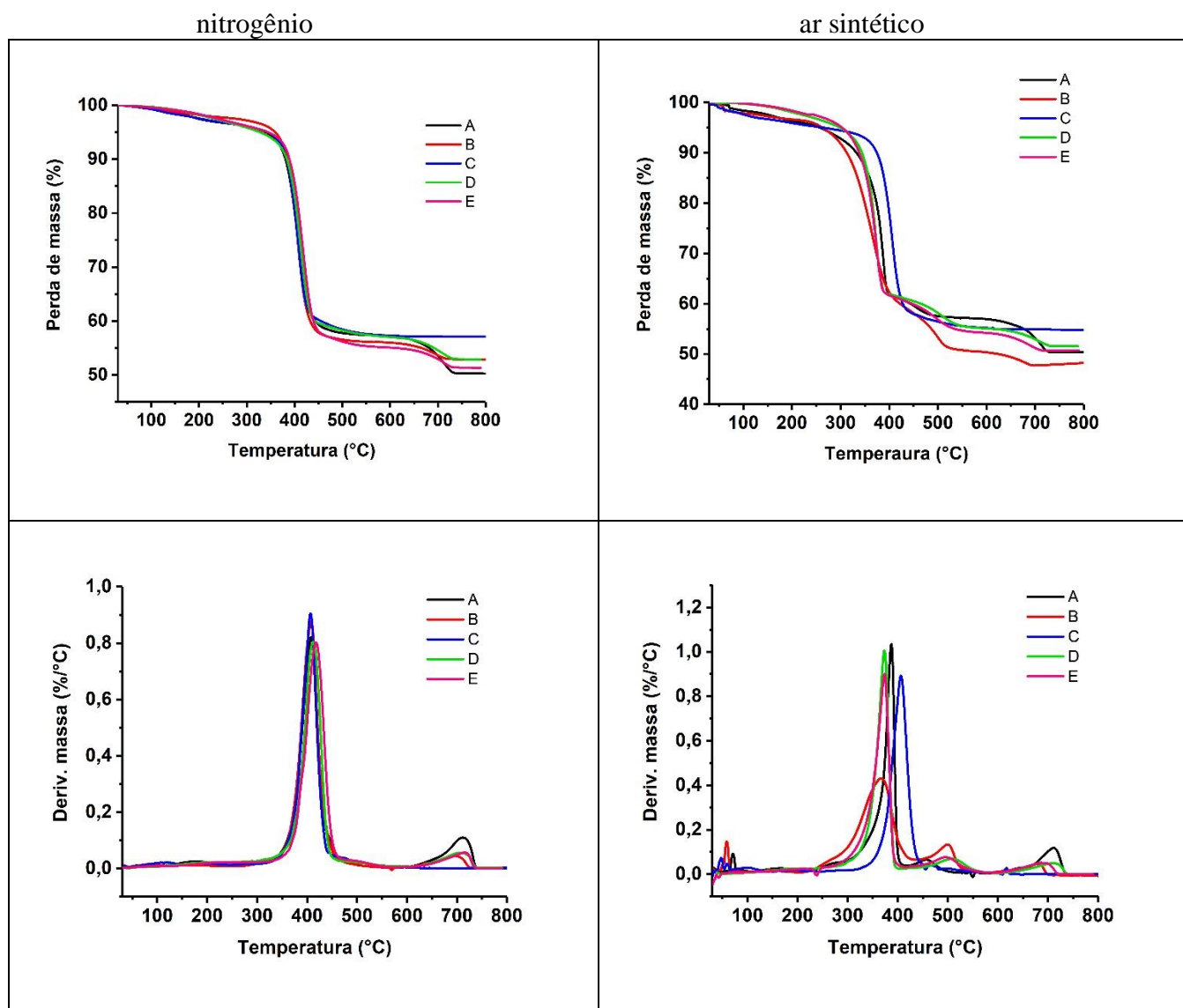
E



Obtidas em atmosfera de nitrogênio e ao ar sintético. Aquecimento de 25 °C a 900 °C, taxa de 10 °C/min⁻¹, e porta-amostra de platina. As flechas indicam as temperaturas onde ocorrem os picos correspondentes a uma maior taxa de degradação.

Fonte: o Autor

Figura. 5.4. Interposição de curvas TGA/DTG das tintas A, B, C, D e E.



Fonte: o Autor.

A perda de massa é igual à diferença entre a massa inicial e o resíduo sólido ($m_p = m_o - m_s$) durante a queima. Na (Tabela. 5.5) foram apresentados os valores obtidos referente a massa sólida obtida, após a Análise Termogravimétrica para as amostras das tintas A, B, C, D e E com nitrogênio e ar sintético.

Tabela. 5.5. Teor de sólidos dos filmes de tintas A, B, C, D e E - TGA/DTG.

Tintas	N ₂		ar sintético	
	massa (mg)	%	massa (mg)	%
	iniciais	sólidos	iniciais	sólidos
A	8,999	49,9	12,487	50,4
B	9,500	52,7	6,775	48,4
C	6,789	56,9	12,526	54,7
D	10,703	52,9	19,744	51,5
E	14,206	51,3	7,895	50,7

Fonte: o Autor.

Para as amostras das tintas, conforme (Tabela. 5.4), para as marcas A, D e E apresentaram teores de sólido semelhantes. Observa-se que a tinta B, com ar sintético, atingiu o menor percentual de sólidos, em comparação, às demais marcas (isso denota, uma maior perda de líquidos e gases) e que a tinta C, obteve o maior teor de sólidos com ar sintético (significa uma certa retenção de líquidos e gases em virtude das propriedades físico-químicas (GALLO *et al.*, 1998; CATARINA *et al.*, 2017)). Em relação às tintas B, C e E, a tinta A, praticamente equivale-se aos percentuais de sólidos das demais, tanto em atmosfera de nitrogênio, quanto em atmosfera de ar sintético. A tinta B apresentou um percentual de resíduos sólidos, maior na atmosfera de nitrogênio, influência do oxigênio no processo de degradação do polímero, então, podemos entender que a escolha do gás utilizado na TGA/DTG, influencia no processo de queima, sendo mais favorável ao desenvolvimento do processo de queima, quando utilizado o ar sintético e, com isso, resultando em um menor percentual de teor de sólidos residual, isto porque existe uma condição melhor e mais favorável à queima para o processo de pirólise, (Tabelas. 5.5 e 5.6 e Figura. 5.3) (GALLO *et al.*, 1998).

Tabela. 5.6. Intervalos entre as rampas de degradações – TGA/DTG.

Amostras Sólidas	Degradações: <i>onset</i> e <i>endset</i>	
	(nitrogênio)	(ar Sintético)
A	379,70 a 426,66 °C – 657,69 a 729,30 °C	362,80 a 398,00 °C – 650,85 a 725,02 °C
B	379,81 a 427,25 °C – 640,10 a 715,36 °C	317,93 a 398,02 °C – 515,89 a 690,83 °C
C	383,74 a 424,54 °C	381,21 a 424,27 °C
D	385,95 a 429,53 °C	340,45 a 382,68 °C
E	387,57 a 438,09 °C – 658,58 a 715,72 °C	336,68 a 383,32 °C – 520,24 a 686,41 °C

Fonte: o Autor.

Para o processo da queima de um polímero deve-se dividir em 5 (cinco) etapas: Aquecimento, Pirólise, Ignição, Combustão, Propagação e Extinção, conforme descrito no (Capítulo 3). As reações na primeira etapa dependem do calor específico e da condutividade térmica da amostra e se houver mudança de fase do calor latente de transformação, isto é, irá depender da composição do material. Na segunda etapa denominada de Pirólise, onde os diferentes componentes da tintas atingem a temperatura de decomposição e começam a liberar gases e vapores combustíveis, tais como monóxido de carbono e hidrocarbonetos e, também, gases não combustíveis, tais como vapor d'água e dióxido de carbono (GALLO *et al.*, 1998).

Os momentos de coleta dos gases foram escolhidos antes, no início, ou posterior a cada fase de degradação, obtidos pela TGA/DTG ou sejam: 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 750 °C, para abranger as propriedades químicas volatizadas, antes de cada rampa, ou durante os picos das taxas e posteriores à última rampa de degradação. Foram realizados os ensaios de TGA/DTG, para a amostras das tintas A, B, C, D e E. Foram observadas as degradações de *onset* e *endset* (início e final da degradação para cada rampa) e que seguem nestas sequências, conforme são mostradas na (Tabela. 5.6 e Figura. 5.3).

Quando se observa os resultados dos gráficos das TGA/DTG para as tintas A, B, D e E, verificam-se que os primeiros picos de queima, ficam na faixa dos 374 °C, exceto a tinta C em 405 °C, depois disso os percentuais de sólidos começam a diminuir, os segundos e terceiros picos onde são apresentados nos gráficos das tintas A, B, D e E nas faixas dos 500 e 700 °C, onde se evidenciam reações químicas, com liberações de gases, a exemplo do carbonato de cálcio – CaCO_3 e a queima de óxidos metálicos (alumínio, magnésio e titânio), ver gráficos da (Figura. 5.3) (DE SILVA *et al.*, 2017).

No (Item 5.6) na avaliação dos resultados do MEV/FEG/EDS, faz-se uma relação entre os percentuais de agentes retardantes ao fogo, existentes em cada tinta, e a temperaturas de ignição. Com isso, entende-se que as reações químicas, ocorridas anteriores à ignição, o aquecimento e a pirolise influenciam no momento da ignição (CATARINA *et al.*, 2017; GALLO *et al.*, 1998).

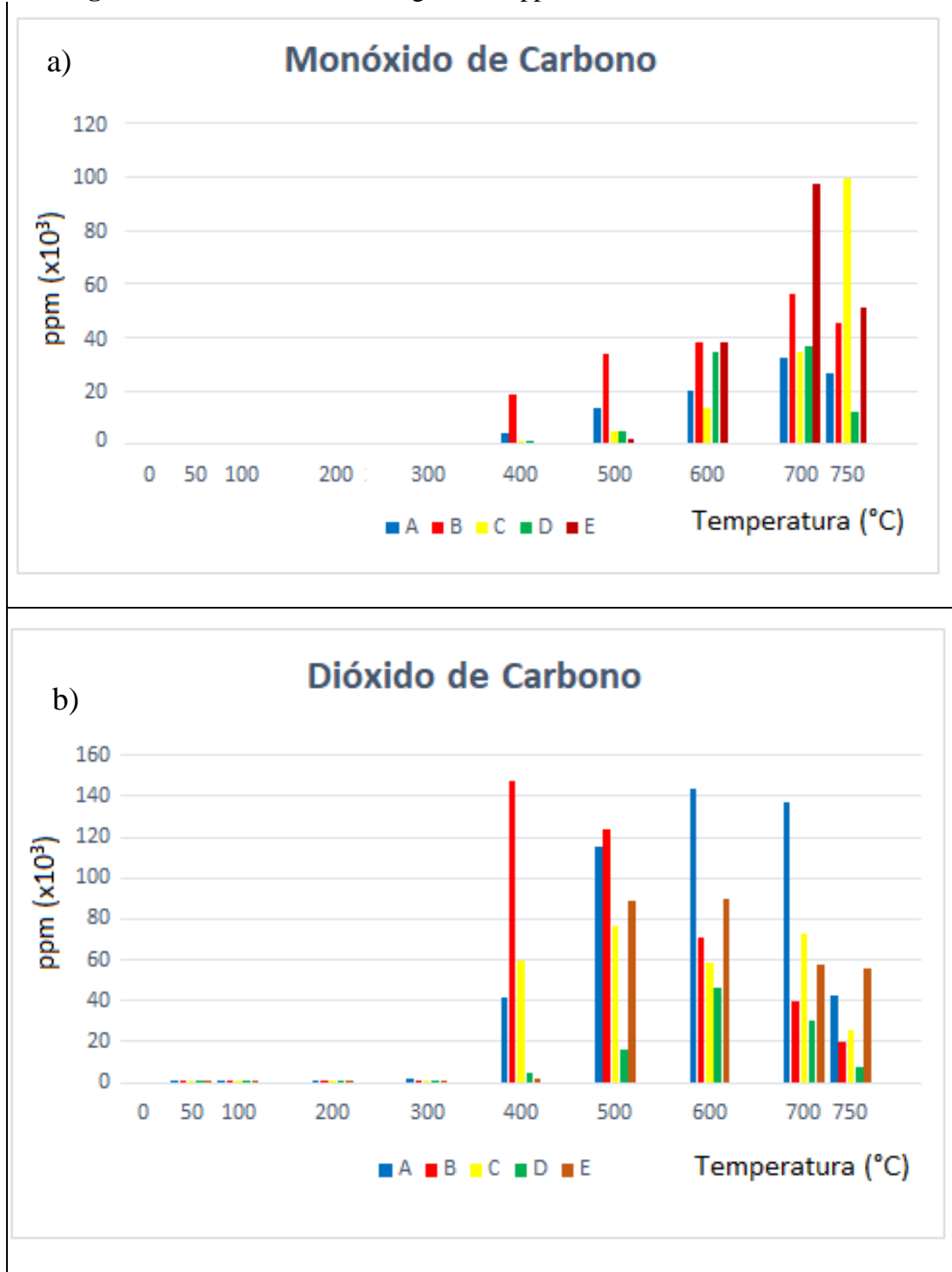
5.5. Análises por Cromatografia a Gás - CG

Nas análises por Cromatografia a Gás foram encontrados monóxido de carbono e dióxido de carbono nos gases das amostras de filmes das cinco marcas de tintas – A, B, C, D e E.

A discussão faz referência a (Figura. 5.5 (a) e (b)) e (Tabela. 5.7), calculados em ppm, (Tabelas. 5.8 e 5.9), calculadas em volume de ar e que devem ser multiplicados pelo volume de um

ambiente (cômodo), para serem obtidos, tanto o percentual fisiológico, como o de contribuição de inflamabilidade do CO (Anexo 8). Analisando os gráficos e tabelas que expressam as liberações destes gases, em ppm e em volume de ar, foram observados, uma não intoxicação por liberação monóxido de carbono para as tintas A, C e E, nas temperaturas de 50 a 300 °C, isto torna-se importante, pelo motivo de que, o gás monóxido de carbono é altamente causador de comportamentos incapacitantes nos seres humanos, dependendo de suas concentrações em ppm em uma determinada área, irão provocar desde uma simples dor de cabeça até morte (GALLO *et al.*, 1998, MENDES, 2007). Em contrapartida, as marcas B e D apresentaram concentrações condizentes com os sintomas: náuseas, vômitos e diminuição da destreza manual, em comparação ao mesmo período de temperaturas e liberação de este gás, que vão de 50 a 300 °C para as três primeiras tintas citadas (MENDES, 2007).

Figura. 5.5. Intensidades dos gases em ppm das tintas A, B, C, D e E.



Fonte: o Autor.

Tabela. 5.7. Concentrações de monóxido de carbono e dióxido de carbono (ppm) medidas em diferentes temperaturas.

Filme A – 1,9350 g		Filme B – 1,4740 g		
Temperaturas	ppm		ppm	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂
50°C	0	1.063	198	1.146
100°C	0	1.376	70	1.292
200°C	0	1.307	407	1.048
300°C	59	1.920	290	923
400°C	4.555	41.350	18.779	147.311
500°C	13.452	114.887	33.780	123.694
600°C	20.210	143.319	38.512	71.079
700°C	32.496	136.687	56.176	40.097
750°C	26.480	42.949	45.390	20.348

Filme C - 1,4084 g		Filme D - 1,7385 g		
Temperaturas	ppm		ppm	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂
50°C	0	1.228	371	833
100°C	0	1.124	379	837
200°C	0	949	399	792
300°C	0	1.014	396	834
400°C	1.505	59.585	1.460	4.532
500°C	4.810	76.713	5.071	16.230
600°C	13.685	58.180	34.795	46.756
700°C	34.449	72.639	37.036	30.140
750°C	99.247	25.956	11.840	7.533

Filme E -1,4323 g		
Temperaturas	ppm	
	CO	CO ₂
50°C	0	1.032
100°C	0	541
200°C	0	911
300°C	0	683
400°C	675	2.359
500°C	2.106	89.214
600°C	38.526	90.171
700°C	97.491	57.954
750°C	51.076	56.021

Fonte: o Autor.

Tabela. 5.8. Gás de monóxido de carbono em ppm para o volume de 1 m³.

Temperaturas	Filme A	Filme B	Filme C	Filme D	Filme E
50 °C	0	5,37	0	9,93	0
100 °C	0	1,90	0	10,15	0
200 °C	0	11,05	0	10,68	0
300 °C	1,12	7,87	0	10,60	0
400 °C	86,30	509,66	48,13	39,09	21,06
500 °C	254,85	916,79	153,83	135,76	65,72
600 °C	382,88	1.045,22	437,66	931,55	1.202,29
700 °C	615,64	1.524,62	1.101,72	991,55	3.042,43
750 °C	501,67	1.231,88	3.174,02	316,99	1.593,94
Total	1.842,46	5.254,36	4.917,92	2.456,30	5.925,44

Obs.: os valores grifados em vermelho mostram valores acima da média.

Fonte: o Autor.

Tabela. 5.9. Gás de dióxido de carbono em ppm para o volume de 1 m³.

Temperaturas	Filme A	Filme B	Filme C	Filme D	Filme E
50 °C	20,14	31,10	39,27	22,30	32,21
100 °C	26,07	35,06	35,95	22,41	16,88
200 °C	24,76	28,44	30,35	21,20	28,43
300 °C	36,37	25,05	32,43	22,33	21,31
400 °C	783,38	3.998,02	1.905,54	121,33	73,62
500 °C	2.176,55	3.357,06	2.453,30	434,52	2.784,13
600 °C	2.715,20	1.929,08	2.860,61	1.251,78	2.813,99
700 °C	2.589,56	1.088,23	2.323,01	806,92	1.808,59
750 °C	813,68	552,24	830,08	201,68	1.748,26
Total	9.185,71	11.044,28	10.510,54	2.904,47	9.327,42

Obs.: os valores grifados em vermelho mostram valores bem abaixo da média.

Fonte: o Autor.

Os valores totais apresentados nas (Tabelas. 5.8 e 5.9), representam o somatório dos gases resultantes de cada temperatura coletada, para os gases de monóxido de carbono e dióxido de carbono, torna-se irrelevante o fato de terem sido retirados em momentos intercalados, em temperaturas distintas, porque foram extraídos do equipamento de pirólise que permaneceu fechado, em todo o procedimento de queima, portanto torna-se aditivos para fins de análises das etapas do ciclo do fogo. Além disso, estes totais servem para mostrar um parâmetro geral das liberações de gases para cada marca e questionar qual a influência de pouca liberação de gases para as marcas A e D para o monóxido de carbono e para a marca D para o dióxido de carbono.

Com o processo proposto para a simulação da queima dos filmes de tinta, seguido de sua quantificação em ppm é possível obter um panorama de sintomas fisiológicos, gerados em um ambiente, caso o filme seco de tinta, em questão, sofra ação do fogo. Com base neste contexto e utilizando os resultados quantitativos obtidos, foram classificados os efeitos da inalação dos gases por uma pessoa para os gases monóxido de carbono e dióxido de carbono, conforme (Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9).

Quando relacionados os resultados da Cromatografia a Gás com os laudos de flamabilidade – NBR 14892 e UL-94, em seus métodos horizontais, não levando em conta o método vertical, pelo motivo das convecções dos gases e direção das amostras (GALLO *et al.*, 1998), pode-se ordenar as tintas, em detrimento às duas normas, considerando as relações das liberações ou retenções demonstradas em ppm para o monóxido de carbono e para o dióxido de carbono (CATARINA *et al.*, 2017).

Então, são apresentadas a seguinte ordem: tinta A como a (1^a. classificada), a tinta D como a (2^a classificada), a tinta E como a (3^a. classificada), a tinta C como a (4^a. classificada) e a tinta B como a (5^a. classificada). Pode-se observar que, na (Tabela. 5.8), houve uma certa retenção expressiva, na liberação de monóxido de carbono para as tintas A, C, D e E, em comparação a marca de tinta B, nas etapas de pirólise e ignição. Na (Tabela. 5.9) para o dióxido de carbono, houve uma retenção expressiva para as marcas A, D e E, estas diferenças em comparativo às marcas B e C, também nas etapas de pirólise e ignição, 317,93 a 490 °C, (Figura. 5.4 (d)) e (Tabela. 3.1) (STUART, 1990).

Podem-se justificar os enquadramentos normativos e entender melhor as influências que se tem, em virtude das liberações ou retenções dos gases na propagação do fogo, sob os testes de flamabilidade das tintas ensaiados. Com isso, não dependendo das liberações totais, que são o somatório dos gases liberados, a cada período de temperatura, que vai de 50 a 750 °C, observadas no total da tinta A, foi 69% o mais baixo e que foi classificada em (1^o lugar), em comparação à tinta classificada em (3^o lugar), mostrando, com isso, que não é a quantidade total que faz a ação sobre a flamabilidade. Analisando sob está óptica, podemos dizer que o que faz a diferença entre as marcas, na questão de flamabilidade são as liberações de gases pontuais, ou seja, a influência de liberações ou retenções de gases nos períodos de pirólise e ignição para a propagação do fogo (GALLO *et al.*, 1998, CATARINA *et al.*, 2017).

Estas afirmativas fazem sentido ao analisar as médias das liberações de gases do monóxido de carbono e entre os melhores posicionamentos das tintas, quanto aos enquadramentos normativos, em comparativo de quantificação, versos qualidade.

Aos 400 °C para todas as marcas de tintas, é o período de temperatura em que ocorrem as liberações de gases e vapores, e analisando a (Tabela. 5.2), vemos que existe uma média de liberações entre as tintas A, C, D e E, que são mais baixas e que fazem uma diferença de 63 % menor em a liberação de gases, em comparação à tinta B e diminuindo para 33 % esta diferença, média, com o incremento desta temperatura, aos 500 °C. Para o dióxido de carbono, (Tabela. 5.3), nas tintas A, C, D e E, temos uma média de 82 % menor, a liberação deste gás, quando em relação à tinta B, confirmando que a liberação ou retenção dos gases influenciam a propagação do fogo nestes filmes de tintas (GALLO *et al.*, 1998; CATARINA *et al.*, 2017).

5.5.1. Monóxido de carbono

Para a tinta A, os valores em ppm, do monóxido de carbono, são descritos com as seguintes características, em comparativo ao volume de ar, em um ambiente, que nos 50, 100 e 200 °C não foi liberado gás sob condições destas temperaturas, a partir de 300 °C, começam as liberações com 59 ppm ou 0,006%, onde começam a ser apresentados nas pessoas, em virtude da convecção da fumaça para outros ambientes e corredores e densidade do gás, reações que correspondem à alterações cardíacas, funcionais e cefaleia. Aos 400 °C, essa concentração sobe para 4555 ppm ou equivalente a 0,27% no volume de ar, onde são apresentados os seguintes comportamentos que corresponde a sintomas de síncope, convulsões, coma, insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque, também, para este limite percentual, teremos o momento, imediatamente perigoso à vida e à saúde (IPVS), é de 1000 ppm ou 0,1% em volume no ar. Nota-se que os valores de monóxido de carbono aumentam para 13452 e 20210 ppm ou 1,3 e 2% de volume no ar, aos 500 e 600 °C, que corresponde a sintomas de síncope, convulsões, coma, insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque anafilático (Tabela. 5.10) (SOUZA *et al.*, 2004; MENDES, 2007).

A contribuição para atingir o limite inferior de explosividade é de 18 % de gás no volume de ar, sendo 12,5 % o limite inferior de explosividade do monóxido de carbono que será igual a 100% para o começo da ignição do fogo no *flashover*.

Para a tinta B, o monóxido de carbono liberado nas temperaturas de 50 e 100 °C e valores de 198 e 70 ppm ou sejam, 0,020 e 0,007 % no volume de ar, em um ambiente, correspondem a

alterações cardíacas, funcionais e cefaleia; de 200 e 300 °C tem-se os valores de 407 e 290 ppm ou sejam, 0,041 e 0,029 % no volume do ar, em que apresentados os seguintes comportamentos: náuseas, vômitos, diminuição da destreza manual (Tabela. 5.10) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Observa-se que os valores de monóxido de carbono aumentam para 18779, 33780 e 38512 ppm ou 1,9, 2,9 e 3,3 % de volume no ar, aos 400, 500 e 600 °C, que corresponde a sintomas de síncope, convulsões, coma, insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque anafilático e, outro fator importante é que, o somatório destas porcentagens de gás no volume de ar, para as temperaturas de 400, 500 e 600 °C, contribuem em 63 % do limite inferior de explosividade para o monóxido de carbono que é de 12,5 % de gás no volume de ar, contra uma média ponderada de 24 % de contribuição para as outras quatro marcas de tintas A, C, D e E (Tabela. 5.10) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Para a tinta C, o monóxido de carbono, nas temperaturas de 50, 100, 200 e 300 °C não são liberados o monóxido de carbono para o volume de ar; aos 400, 500 e 600 °C são liberados 1505, 4810 e 13685 ppm ou sejam, 0,015, 0,48 e 1,4 % de volume no ar, que corresponde à sintomas de síncope, convulsões, coma, insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque e limite percentual, imediatamente perigoso à vida e à saúde (IPVS), é de 1000 ppm ou 0,1 % em volume no ar. A contribuição para atingir o limite inferior de explosividade é de 16 % de gás no volume de ar, sendo 12,5 % o limite inferior de explosividade do monóxido de carbono que será igual a 100 % para o começo da ignição do fogo (Tabela. 5.10) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Para a tinta D, o monóxido de carbono a 50, 100, 200 e 300 °C, são liberados 371, 379, 399 e 396 ppm ou sejam, 0,031, 0,032, 0,034 e 0,033 % no volume do ar, em que apresentados os seguintes comportamentos patológico como náuseas, vômitos, diminuição da destreza manual; aos 400, 500 e 600 °C são liberados 1460, 5071 e 34795 ppm ou sejam, 0,12, 0,42 e 2,9 % de volume no ar, que corresponde à sintomas de síncope, convulsões, coma, insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque, estando dentro do limite percentual, imediatamente perigoso à vida e à saúde (IPVS), que é de 1000 ppm ou 0,1 % em volume no ar. A contribuição para atingir o limite inferior de explosividade é de 28 % de gás no volume de ar, sendo 12,5 % o limite inferior de explosividade do monóxido de carbono que será igual a 100% para o começo da ignição do fogo (Tabela. 5.10) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Para a tinta E, o monóxido de carbono a 50, 100, 200 e 300 °C, não apresentou liberação deste gás no volume de ar; aos 400, 500 e 600 °C são liberados 675, 2106 e 38526 ppm ou sejam, 0,07, 0,2 e 3,8 % de volume no ar, que corresponde à sintomas de síncope, convulsões, coma,

insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque, estando dentro do limite percentual, imediatamente perigoso à vida e à saúde (IPVS), que é de 1000 ppm ou 0,1 % em volume no ar. A contribuição para atingir o limite inferior de explosividade é de 33 % de gás no volume de ar, sendo 12,5 % o limite inferior de explosividade do monóxido de carbono que será igual a 100 % para o começo da ignição do fogo (Tabela. 5.10) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Podem ser observadas nas (Tabelas. 5.7 e 5.8), onde o monóxido de carbono para as tintas A, C e E apresentam nas temperaturas de 50, 100, 200 e 300 °C, não apresentaram liberações deste gás, que pudessem significar alterações patológicas para as pessoas, apesar de certa liberação de gás para a tinta C aos 50 °C de 80 ppm; já para as tintas B e D nas temperaturas de 50, 100, 200 e 300, obteve-se liberações de gás, em um percentual que incita reações patológicas nas pessoas, mas que são reações não fatais ou não letais para o ser humano e, sim com o crescente aumento da temperatura, a partir dos 400 °C, têm-se para as tintas A, B, C e D, o momento de liberações de gases em que já se tem uma condição superior ao limite, imediatamente perigoso à vida e à saúde (IPVS), que é a partir de 1000 ppm ou 0,1 % em volume no ar, mas para a tinta E, este limite não foi atingido, por ficar 34 % abaixo dos limites (IPVS) (Tabela. 5.10) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Quando atingidos os 400 °C e com o somatório das liberações dos gases do monóxido de carbono, nas temperaturas subsequentes, ou seja, 500 e 600 °C, temos um percentual de média equivalente de 23,5 % do limite inferior de explosividade para as marcar de tintas A, C, D e E, já para a tinta B, obtemos um percentual de 63 % do limite inferior de explosividade para este gás, que é de 12,5 %. Pode-se entender que para estes 37 % restantes da tinta B, que fica mais próximo de acontecer a combustão espontânea dos gases, contra os 76,5 % restantes das tintas A, C, D e E, que podem significar uma desaceleração da explosividade e, por consequência, uma redução que atrasa o início do *flashover*, aos 600 °C ou a combustão espontânea e generalizada do ambiente sinistrado (Tabela. 5.10) (JANSSENS, 2000; TAMBUNAN et al., 2017).

Tabela. 5.10. Sintomas e explosividade relacionados à concentração de CO em ppm.

monóxido de carbono				Marca de Tinta / Explosividade				
Temperaturas	ppm	Percentual em volume de ar	Sintomas:	A	B	C	D	E
50 °C	198 a 371	0,017 a 0,037%	*** Alterações cardíacas, funcionais e cefaleia.	*A	*** B	*A	*** D	*E
100 °C	70 a 379	0,006 a 0,038%	*** Alterações cardíacas, funcionais e cefaleia.	*A	*** B	*A	*** D	*E
200 °C	407 a 399	0,034 a 0,04%	*** Alterações cardíacas, funcionais e cefaleia.	*A	*** B	*A	*** D	*E
300 °C	59 a 396	0,004 a 0,04%	*** Alterações cardíacas, funcionais e cefaleia.	***A	*** B	*A	*** D	*E
400 °C	675 a 18.779	0,07 a 1,9%	**** Síncope, convulsões, coma, insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque anafilático.	**** A	**** B	**** C	**** D	*** E
500 °C	2.106 a 33.780	0,21% a 3,4%	**** Síncope, convulsões, coma, insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque anafilático.	** A/18% <	** B/63% <	** C/16% <	** D/32% <	** E/33% <
600 °C	13.685 a 38.526	1,2 a 3,9%	**** Síncope, convulsões, coma, insuficiência cardiorrespiratória e morte por choque anafilático.	** A/18% <	** B/63% <	** C/16% <	** D/32% <	** E/33% <

Notas: (*) sem alterações fisiológicas, (**) proximidade e contribuição em porcentagem, estando abaixo < do limite inferior de explosividade, antecedendo ao começo da ignição do fogo, 100% do limite ideal de combustão ou explosividade que inicia em 12.5% de concentração de monóxido de carbono, para o início do *flashover* a 600 °C, (***) 0,004 a 0,038% ppm - alterações cardíacas, funcionais e dor de cabeça e (****) imediatamente perigoso à vida e à saúde (IPVS), que é de 1.000 ppm ou 0.1% em volume no ar.

Fonte: o Autor.

5.5.2. Dióxido de Carbono

Para o dióxido de carbono, (Tabelas. 5.7 e 5.9), presente na tinta A, foram medidas concentração de 1063, 1376, 1307 e 1920 ppm ou 0,063, 0,081, 0,077 e 0,13 % de volume de ar, nas temperaturas de 50, 100, 200 e 300 °C, estão com um total de 3349 ppm ou 33 % abaixo dos 0,5 %, que indica um limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas, frente a este percentual de exposição. Com o incremento desta temperatura, a partir dos 400 °C até são obtidos 41.059 ppm ou 4,1 % deste gás, o que significa estar a 18 % abaixo do percentual de 5 %, no volume de ar, que se caracteriza por produzir sinais de aumento da frequência respiratória sem dispneia. No total de gás produzido, sem ultrapassar a temperatura de *flashover*, já no início das temperaturas de combustão generalizada, somando as concentrações de 400, 500 e 600 °C ou seja, 2,5, 6,8 e 8,1 %, obtém-se um total de 17,4 % de dióxido de carbono, no volume no ar, em que são apresentados sintomas que resultam em inconsciência, após 8 minutos a 23 minutos (Tabela. 5.11) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Na tinta B, foram medidas concentração de 1146, 1292, 1048 e 923 ppm ou 0,097, 0,1, 0,089 e 0,078 % de volume de ar, nas temperaturas de 50, 100, 200 e 300 °C, estão com um total de 3733

ppm ou 25 % abaixo dos 0,5 % ou 5000 ppm, que indica um limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas, frente a este percentual de exposição. Com o incremento desta temperatura, a partir dos 400 °C, são obtidos 147.311 ppm ou 14,7 % deste gás, o que significa estar dentro dos 12 %, em volume no ar, que resulta em inconsciência, após 8 minutos a 23 minutos, e estar 150 % acima de 50.000 ppm ou percentual de 5 %, no volume de ar, que se caracteriza por produzir sinais de aumento da frequência respiratória sem dispneia. No total de gás produzido, sem ultrapassar a temperatura de *flashover*, já no início das temperaturas de combustão generalizada, somando as concentrações de 400, 500 e 600 °C ou seja, 12,5, 10,4 e 6 %, teremos um total de 29 % de dióxido de carbono, no volume no ar, têm-se sintomas que resultam em convulsões e inconsciência, após 1 minuto (Tabela. 5.11) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Na tinta C, para o dióxido de carbono presentes nestas avaliações foram medidas, concentração de 1228, 1124, 949 e 1014 ppm ou 0,12, 0,11, 0,095 e 0,1 % de volume de ar, nas temperaturas de 50, 100, 200 e 300 °C, estão com um total de 4306 ppm ou 14 % abaixo dos 0,5 % ou 5000 ppm, que indica um limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas, frente a este percentual de exposição. Com o incremento desta temperatura, a partir dos 400 °C, são obtidos 59.453 ppm ou 5,9 % deste gás, o que significa estar a 19 % acima do percentual de 5 %, no volume de ar, que se caracteriza por produzir sinais de aumento da frequência respiratória sem dispneia. No total de gás produzido, sem ultrapassar a temperatura de *flashover*, já no início das temperaturas de combustão generalizada, somando as concentrações de 400, 500 e 600 °C ou seja, 5,95, 7,7 e 5,8 %, teremos um total de 19,5 % de dióxido de carbono, no volume no ar, onde teremos sintomas que resultam em inconsciência, após 8 minutos a 23 minutos (Tabela. 5.11) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Na tinta D, para o dióxido de carbono presentes nestas medições, foram encontradas concentração de 833, 837, 792 e 834 ppm ou 0,067, 0,07, 0,066 e 0,07 % de volume de ar, nas temperaturas de 50, 100, 200 e 300 °C, estão com um total de 2753 ppm ou 45 % abaixo dos 0,5 % ou 5000 ppm, que indica um limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas, frente a este percentual de exposição. Com o incremento desta temperatura, a partir dos 400 °C, são obtidos 3785 ppm ou 0,38 % deste gás, o que significa estar a 92 % abaixo do percentual de 5 %, no volume de ar, que se caracteriza por produzir sinais de aumento da frequência respiratória sem dispneia. No total de gás produzido, sem ultrapassar a temperatura de *flashover*, já no início das temperaturas de combustão generalizada, somando as concentrações de 400, 500 e 600 °C ou seja, 0,38, 1,36 e 3,91 %, teremos um total de 5,65 % de dióxido de carbono, no volume no ar, onde têm-se sintomas que

resultam no aumento da frequência respiratória sem dispneia (Tabela. 5.11) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Na tinta E, para o dióxido de carbono presentes nestas medições, foram encontradas concentração de 1032, 541, 911 e 683 ppm ou 0,1, 0,053, 0,089 e 0,066 % de volume de ar, nas temperaturas de 50, 100, 200 e 300 °C, estão com um total de 3084 ppm ou seja, 94 % abaixo dos 0,5 % ou 5000 ppm, que indica um limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas, frente a este percentual de exposição. Com o incremento desta temperatura, a partir dos 400 °C, são obtidos 2297 ppm ou 4,6 % desse gás, o que significa estar a 95,4 % abaixo do percentual de 5 %, no volume de ar, que se caracteriza por produzir sinais de aumento da frequência respiratória sem dispneia. No total de gás produzido, sem ultrapassar a temperatura de *flashover*, já no início das temperaturas de combustão generalizada, somando as concentrações de 400, 500 e 600 °C, ou seja, 0,23, 8,69 e 8,78 %, teremos um total de 17,7 % de dióxido de carbono, no volume no ar, onde são apresentados sintomas que resultam em inconsciência, após 8 a 23 minutos (Tabela. 5.11) (SOUZA et al., 2004; MENDES, 2007).

Tabela. 5.11. Sintomas relacionados à concentração de CO₂ em ppm.

dióxido de carbono				Marca de Tinta				
Temp.	ppm	Percentual em volume de ar	Sintomas:	A	B	C	D	E
50 °C	833 a 1.228	0,063 a 0,12%	* Limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas.	*A/33%<	*B/25%<	*C/14%<	*D/45%<	*E/38%<
100 °C	541 a 1.376	0,053 a 0,11%	* Limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas.	*A/33%<	*B/25%<	*C/14%<	*D/45%<	*E/38%<
200 °C	792 a 1.307	0,066 a 0,095%	* Limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas.	*A/33%<	*B/25%<	*C/14%<	*D/45%<	*E/38%<
300 °C	683 a 1.920	0,066 a 0,13%	* Limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas.	*A/33%<	*B/25%<	*C/14%<	*D/45%<	*E/38%<
400 °C	2.359 a 147.311	0,24 a 14,7%	** Produzir sinais de aumento da frequência respiratória sem dispneia.	A/18% *<	B/12,5% ***>	C/6% **>	D/92% *<	D/95% *<
500 °C	16.230 a 123.694	1,62 a 12,4%	*** Inconsciência, após 8 a 23 minutos de exposição.	A/17% ***>	B/29% ***>	C/19,5% ***>	D/6% **>	D/17,7% ***>
600 °C	46.756 a 143.319	4,67 a 14,33%	*** Inconsciência, após 8 a 23 minutos de exposição.	A/17% ***>	B/29% ***>	C/19,5% ***>	D/6% **>	D/17,7% ***>

Notas: (*) abaixo < dos 5.000 ppm ou 0,5% do limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas; (**) acima > dos 50.000 ppm ou 5%, no volume de ar, que se caracteriza por produzir sinais de aumento da frequência respiratória sem dispneia e (***) acima > de 12% de concentração no volume no ar, resulta em sintomas de inconsciência, após oito minutos a vinte e três minutos de exposição. Valores destacados em azul, ficaram abaixo do limite e em verde e vermelho ficaram acima dos limites.

Fonte: o Autor.

5.6. Avaliação dos resultados do MEV/FEG/EDS

Em avaliação dos resultados obtidos pelo FEG/EDS das amostras das tintas em períodos pré e pós queima a 750 °C, das marcas de tintas A, B, C, D e E, onde foram encontradas as seguintes composições que caracterizam os agentes retardantes à chama, conforme (Tabelas. 5.12 e 5.13), que mostram os percentuais atômicos. Os valores grifados significam que possuem o valor atômico maior que 1,2 %, isto em relação ao nível de detecção e confiabilidade do equipamento. Estes percentuais atômicos, mostram um total da composição de agentes retardantes de chama, magnésio, alumínio, cálcio e titânio, existente nas tintas: A-38 % (362,80 °C), B-36 % (317,93 °C), C-36 % (381,21°C), D-39 % (340,45 °C) e E-33 % (336,68°C), antes da queima e a influência existente destes percentuais em relação às temperaturas de ignição, conforme mostrado nos gráficos TGA/DTG em ar sintético (Tabela 5.6) (GALLO *et al.*, 1998). Portanto, a igualdade de porcentuais e as diferenças nas temperaturas de ignição para as tintas B e C são consequências de suas formulações físico-químicas, assim como para as tintas A, D e E, na absorção de calor e formação de bolhas, que impedem a liberação de gases para o ambiente nas etapas que antecedem a ignição (CATARINA *et al.*, 2017; GALLO *et al.*, 1998).

Já após a queima, os carvões, dessas tintas, apresentaram uma potencialização nas porcentagens iniciais, ficando as tintas: A-64 %, B-53 %, C-60 %, D-51 % e E-41 %. Isto ocorre, em virtude das reações químicas, destes componentes antifogo, frente à exposição do calor, como os caso do carbonato de cálcio – CaCO_3 , o hidróxido de alumínio - $\text{Al}(\text{OH})_2$ e o hidróxido de magnésio - $\text{Mg}(\text{OH})_2$, em que ambos, produzem vapor d'água e dióxido de carbono – CO_2 , cujo o resultado, consiste em deixar um resíduo carbonoso, termicamente estável, onde o calor aumentará a capacidade da quantidade de calor necessário, para pirolisar a mesma quantidade de combustível em marca de filme de tinta (DE SILVA *et al.*, 2017, NASIR *et al.*, 2018; YUEN *et al.*, 2018).

As imagens abaixo são das tintas A, B, C, D e E, pré e pós a exposição de calor, crescente, de 50 a 750 °C. Nas imagens pré exposição ao calor, não apresentam bolhas, na superfície, ao contrário das imagens pós exposição ao calor, que apresentaram bolhas, nas superfícies das imagens, em maior ou menor quantidade e tamanho, variando de 138 a 186 μm . Estas bolhas, denotam as retenções dos gases, que cada tinta oferece, isso em consequência de sua formulação físico-química, para a absorção de calor e formação destas bolhas, em consequência de suas reações químicas, que impedem a liberação de gases para o ambiente. Com esta ação física, podemos ter menor ou maior liberação de gases, para o monóxido de carbono ou dióxido de carbono (CATARINA *et al.*, 2017). As imagens pré exposição ao calor e pós exposição ao calor para x1 e x2, possuem resolução óptica

de 1000 vezes, já a imagens x3 de 100 vezes. Esta menor resolução, tem o objetivo de permitir uma avaliação superficial, mais abrangente, na comparação entre formações e espaçamento entre as bolhas de retenção de gases (CATARINA *et al.*, 2017).

Estes comportamentos farão, ou não, a tinta, propagar a chama, estas liberações de gases podem ser confirmadas no cruzamento de informações da cromatografia a gás, onde podemos associar as quantificações em ppm, com as bolhas formadas, e então entender melhor a formação destas bolhas, comparando também, com as classificações qualitativas, emitidas conforme norma e ordenamento em virtude de características comparativas entre as duas normas.

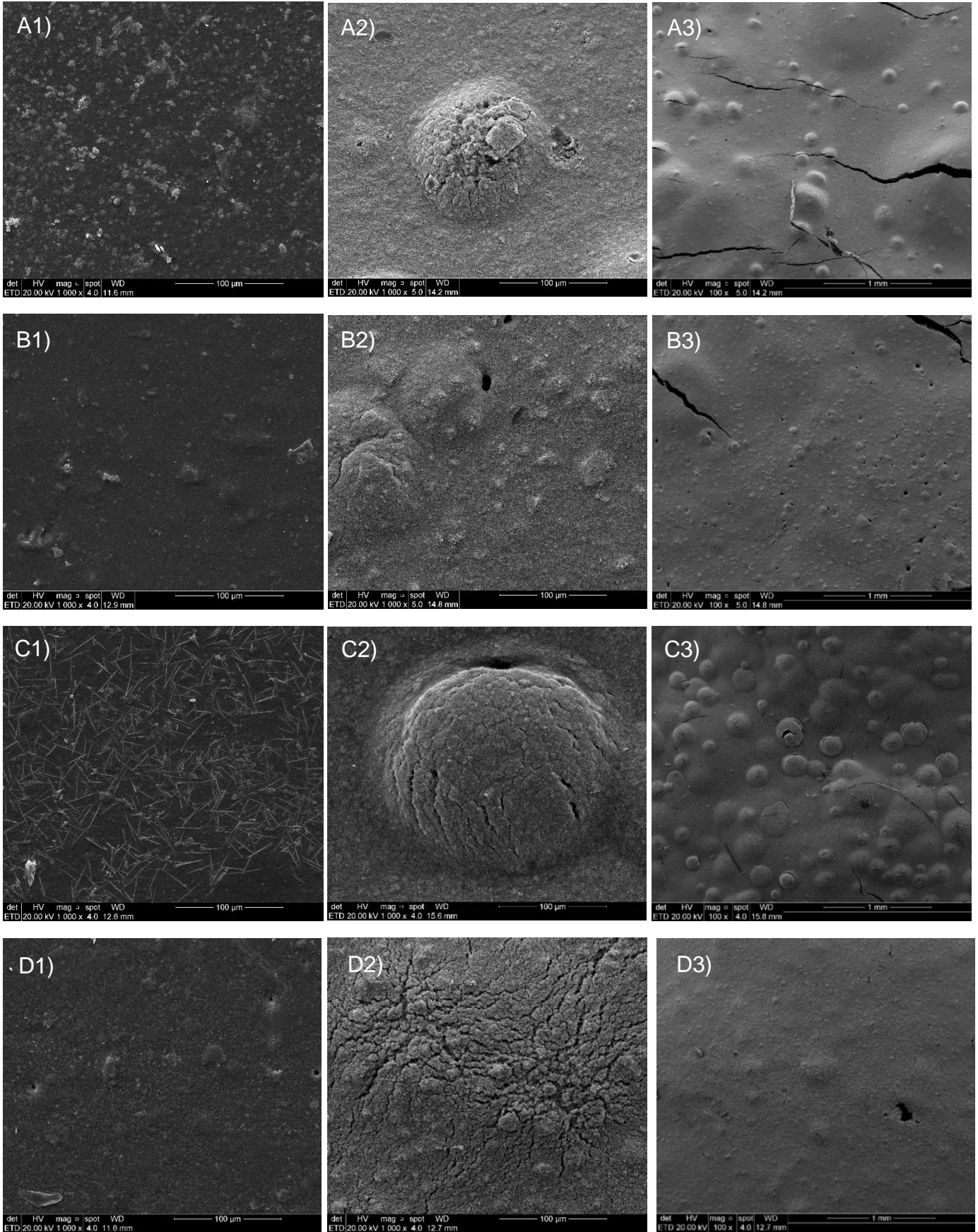
Observam-se que nas (imagens A2, C2, D2 e E2, (Figura. 5.6)), apresentaram uniformidade em relação as bolhas evidenciadas em cada superfície e a (imagem B2), não demonstra a mesma quantidade e uniformidade de formações de bolhas, nesta avaliação superficial.

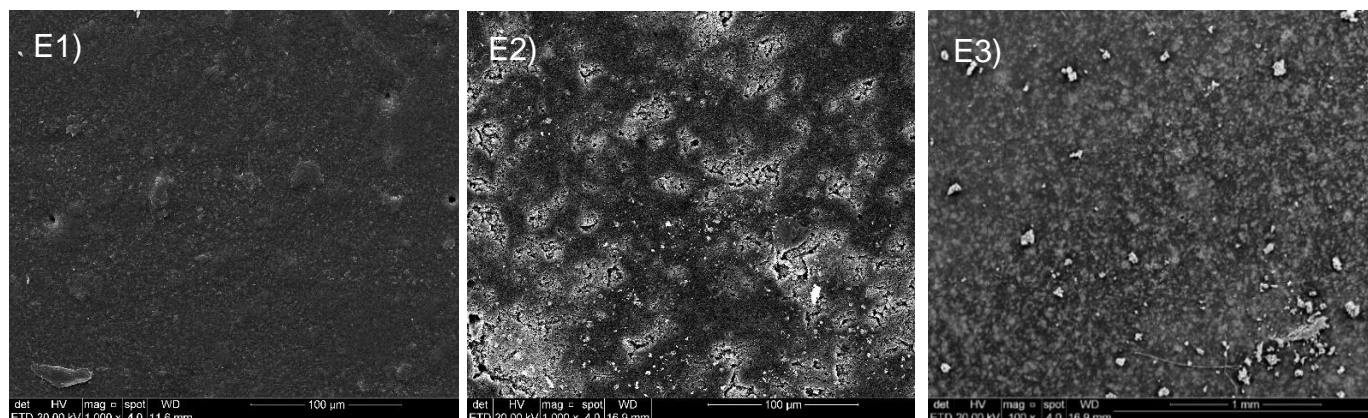
Quando comparamos os resultados de gases quantificados pelo cromatograma a gás, torna-se mais claro que houve uma maior liberação de gases por esta marca de tinta. Lembrando que em comparação com os testes de flamabilidade, todas as tintas foram classificadas frente as normas, no método horizontal. No entanto, podemos ter observações quanto os níveis de toxicidade e sobre os limites de ignição para gases inflamáveis, dependendo de suas concentrações em um ambiente. Valores do carbono e oxigênio não foram considerados, mesmo estando acima de 1,2 %, por fazer parte do filme de tinta e do resultado da queima.

Ao relacionar a ordenação dos melhores resultados das tintas, obtidos pela interseção dos ensaios de flamabilidade e os percentuais de gases pela CG, às composições de agentes retardantes a chama temos: - (Pré queima) - tinta A como a 1^a. classificada com 38%, tinta D - 2^a. classificada com 39%, tinta E - 3^a. classificada com 33%, tinta C - 4^a. classificada com 36% e tinta B - 5^a. classificada com 36% e o - (Pós queima) - tinta A como a 1^a. classificada com 64%, tinta D - 2^a. classificada com 51%, tinta E - 3^a. classificada com 41%, tinta C - 4^a. classificada com 60% e tinta B - 5^a. classificada com 53%.

Observa-se que no período de pré queima, os percentuais de agentes retardantes entre a 1^a. classificada e a última (5^a. classificada) possuem porcentagens aproximadas. Já em relação ao período pós queima, existe uma diferença de 18% de agentes retardantes, entre a 1^a. e a 5^a. classificada, mas uma aproximação entre a 2^a. e a 5^a. classificada, então pode-se dizer que as relevâncias das ordenações, estão nas retenções ou liberações de gases, gerados durante a queima e quantificados pela Cromatografia a Gás – CG (CATARINA *et al.*, 2017).

Figura. 5.6. Resíduos finais das tintas A, B, C, D e E, pós queima.





Fonte: o Autor.

Tabela. 5.12. Percentuais atômicos das microanálises por EDS dos resíduos em pré queima.

Elemento	Filme A	Filme B	Filme C	Filme D	Filme E
Carbono	28,87	34,26	28,61	32,79	36,35
Oxigênio	33,15	30,14	33,83	27,95	30,81
Sódio			1,36		
Magnésio				0,60	0,59
Alumínio	2,05	2,94	5,61	3,96	3,36
Silício	1,19	1,90	5,18	4,25	3,76
Cálcio	5,88	0,82		1,40	1,03
Titânio	28,87	29,93	25,40	29,05	24,10

Obs.: as composições grifadas com cinza escuro estão fora do limite de detecção para o EDS cujo valor é de 1,2%.

Fonte: o Autor.

Tabela. 5.13. Percentuais atômicos das microanálises por EDS dos resíduos em pós queima.

Elemento	Filme A	Filme B	Filme C	Filme D	Filme E
Carbono		7,03		8,28	24,51
Oxigênio	37,06	39,48	40,39	41,01	34,98
Magnésio	1,40	0,56		0,94	1,90
Alumínio	3,23	4,47	9,18	5,07	3,88
Silício	2,16	3,09	8,83	5,32	4,27
Cálcio	9,74	2,11		1,94	3,36
Titânio	47,31	43,26	41,60	37,43	27,10

Obs.: as composições grifadas com cinza escuro estão fora do limite de detecção para o EDS cujo valor é de 1,2%.

Fonte: o Autor.

5.7. Avaliação por ICP-MS

Foram extraídos, aproximadamente, 29% de líquidos (Tabela. 5.4), durante o processo de queima com o equipamento de pirólise, durante a condensação dos vapores e gases das tintas A, B, C, D e E. Para com o objetivo de serem analisados, alguns não metais e metais pesados, presentes nestes líquidos (PALLAVICINI et al., 2018). Ressalta-se que o processo de queima, utilizando no equipamento de pirólise, pode ocorrer com a retirada de líquidos, concomitante à geração de gases e vapores ou de forma independente, apenas para a coleta de líquidos, como foi neste caso.

Contudo, conforme (Tabela. 5.14), durante a queima das tintas, no processo de condensação não houve presença significativa de alguns não metais e de metais pesados ao ponto de ultrapassar os limites de quantificação, medida para cada metal. Estando os resultados dos (limites de detecção – LD) abaixo dos (limites de quantificação – LQ), $LD > amostra < LQ$, ou seja, resultados não são significantes para os líquidos medidos, pois não ultrapassaram os limites de quantificação nas amostras líquidas, medidas para cada tintas. Esses resultados seriam relevantes se caso estivessem ultrapassados os limites impostos pelo equipamento e procedimentos seguidos por essas análises (BENTLIN et al., 2009).

Deve-se aprimorar a metodologia de preparo da amostra para melhorar os limites de quantificação dos metais, empregados nesse cenário de digestão fechada, em forno de microondas. Portanto, são sugeridas uma melhoria com digestão ácida aberta, em chapa de aquecimento.

Tabela. 5.14. Limites de quantificação e detecção das amostras líquidas das tintas A, B, C, D e E.

($\mu\text{g/L}$)	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
Limite de Quantificação	2	1	0,5	5	1	0,5	1	5	2	0,5	2	2
Limite de Detecção	0,67	0,33	0,17	1,67	0,33	0,17	0,33	1,67	0,67	0,17	0,67	0,67

Fonte: o Autor.

Os procedimentos que controlam os limites de detecção e limites de quantificação estão presentes na programação do equipamento de ICP-MS na utilização dos sensores. Não existe nota técnica que regulamente a presença de todos os elementos analisados nesta pesquisa, com exceção do Pb, por se tratar de convenções internacionais de segurança do trabalho e que, mesmo assim, não apresentou detecção aparente, apenas traços.

6. CONCLUSÕES

A contribuição científica e tecnológica dessa tese está em comparar normas técnicas de ensaios de flamabilidade e contrapor aos resultados obtidos pela Cromatografia a Gás, buscando justificativas ao entendimento teórico e técnico que expliquem as razões de suas classificações de comportamento ao fogo e das emissões gasosa para as tintas acrílicas à base d'água, com isso, contribuindo para avanço do estado da arte.

A norma brasileira NBR 14892 e norma norte americana, UL-94, para os testes de flamabilidade pelos métodos horizontais, mostraram uma identificação práticas sobre a propagação do fogo para as tintas A, B, C, D e E. A norma NBR 14892, revela que nenhuma das 5 (cinco) tintas propagam a chama aberta e autossustentável e foram classificadas quanto a norma. Pela norma americana, UL-94, as tintas foram classificadas como não combustível – HB. Contudo, foram apresentadas que tintas não propagam o fogo e apresentaram características, que não deixam propagar de chama ou possuem a auto-extinção do fogo.

Quanto aos testes realizados pela norma norte-americana UL-94 – V0, método vertical, a chama se sustentou e houve a combustão completa para todas as tintas A, B, C, D e E, portanto, não houve enquadramento normativo.

No equipamento de pirólise, foram obtidas das coletas das amostras, um percentual de 18,6 % (média) dos componentes gasosos (analisados por CG), contemplando cada etapa de temperatura desejada (analisados por TGA/DTG), além de que, num segundo momento, pode ser retirada com a condensação do gás, com aproximadamente 29% (média) de líquidos (analisados por ICP-MS) e de sólidos (carvão) foi de 52,4 % (média) para cada tinta (analisados por MEV/FEG/EDS).

Na avaliação por ICP-MS, as amostras líquidas, coletadas durante a queima das tintas, no processo de pirólise, a não apresentaram a presença significativa de alguns não metais e de metais pesados, ao ponto de ultrapassar os limites de quantificação, medida para cada metal. Estando que os resultados não são significantes para os líquidos medidos, pois não ultrapassaram os limites de quantificação medidos para cada tintas.

Com a utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV/FEG/EDS, foi possível obter as composições pré e pós queima das tintas e avaliar a formação de bolhas nas superfícies das tintas, para confirmar as reações dos componentes físico-químicos de cada tinta sobre a liberações ou retenções de gases, ao comparar com os percentuais de perda de massas e os índices quantitativos de gases obtidos pela Cromatografia a Gás.

As Análises Termogravimétricas – TGA/DTG e de Cromatografia a Gás - CG, aliada aos ensaios de flamabilidade pela norma - UL-94, mostram que as tintas à base d'água, possuem características de segurança para as pessoas e para com o ambiente, de maneiras distintas, que vão além de comportamentos não combustível ou de auto extinção do fogo. Portanto essa prática deveria ser aplicada conjuntamente aos métodos de ensaios de flamabilidade de materiais de forma rotineira e não somente comparativos físicos e qualitativos entre normas similares. Nas etapas de pirolise e de ignição, entre as temperaturas de 317,93 e 490 °C os gases de monóxido de carbono - CO e de dióxido de carbono - CO₂, destacam-se por marcar o momento de crescimento exponencial, em que ocorrem as maiores liberações de gases para cada tinta e que existe uma atividade peculiar de maior ou menor liberações ou retenções desses gases, que favorecem evitar a propagação do fogo ou não e que podem ter influências ativas sobre o comportamento humano. Isso por serem gases inodoros e com baixas densidades, que facilitam as dispersões no ar ambiente.

Portanto, para a escolha da marca de tinta, deve ser considerado, o menor índice de liberação de CO e CO₂, pois as propriedades antifogo irão atuar de maneira passiva sobre as tintas, de maneira a contribuir com menor intensidade na geração de gases para o ambiente e trazer menores consequências fisiológicas para as pessoas, mesmo onde ainda não haja o fogo, mas sim, apenas o ambiente em aquecimento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14.892: Ensaio de resistência a chama horizontal.** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. (2002).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14432: Exigências de resistência ao fogo de elementos construtivos de edificações - Procedimento.** Rio de Janeiro. (2000).
- ABRAFATI - **Associação Brasileira dos fabricantes de tintas** - indicadores do mercado – número do setor. (2020). [homepage na internet]. [acesso em 19 de julho de 2020]. Disponível em: <http://www.abrafati.com.br/o-setor-de-tintas-no-brasil/>
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 1354-17 - **Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter.** (2017).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 84-21a. **Standard Test Method for Surface Burning Characteristics of Building Materials.** (2021).
- AMURIN, L. G. **Estudo o processamento, a orientação microestrutural, do comportamento reológico em nanocompósitos de copolímeros em bloco.** São Paulo: Tese de doutorado. (2010).
- ANTONIO A. C. P., CASTRO P. S., FREIRE L. O. **Lesão por inalação de fumaça em ambientes fechados: uma atualização.** J. Bras. Pneumol. (2013), pp. 373-381.
- ANGHINETTI, I. C. B. **Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias.** Curso de Especialização em Construção Civil. Escola de Engenharia. Departamento de Engenharia de Materiais e Construção Universidade Federal de Minas Gerais. (2012).
- BALOG, K., KOSIK, S., KOSIK, M., REISER, V., SIMEK. I. **Application of Thermal Analysis Procedures to the Combustion and Flammability of Some Polymers.** Thermochim. Acta, n.º 93. (1985), pp.167–170.
- BAYON, R. **La Protección Contra Incêndios en La Construcción.** Barcelona: Técnicos Asociados S.A., (1978).
- BENTLIN, R. S., POZEBON, D., DEPOI, F. DOS S. **Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metalóides por técnicas de espectrometria atômica.** Quim. Nova. Vol. 32, n.º 4. (2009). pp 884-890.
- BRAS, M. L., CAMINO, G., BOURBIGOT, S., DELOBEL, R. **Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence, The Royal Society of Chemistry,** Cambridge, UK. (1998).
- BRASÍLIA. Lei Federal n.º. 6.514. Normas Regulamentadoras do Ministério do Trabalho e Emprego. **Segurança e saúde no trabalho com inflamáveis e combustíveis** Emprego da Norma Regulamentadora – 20. (2012).
- BRENTANO, T. **A Proteção Contra Incêndios no Projeto de Edificações.** Porto Alegre: Ed. T. (2007).
- BRENTANO, T. **Instalações Hidráulicas de Combate a Incêndios nas Edificações.** Porto Alegre: Ed. T. (2011).
- BUCSI, A., RYCHLY, J. “A Theoretical Approach to Understanding the Connection Between Ignitability and Flammability Parameters of Organic Polymers,” *Polymer Degradation and Stability*, 38. (1999), pp. 33-40.

CARASTAN, D. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos.** São Paulo: Tese de doutorado, (2007).

CÁRDABA, I., PORCARELLI, L., GALLASTEGUI, A., MECERREYES, D., MAGUREGUI, M. I. **Easy-to-Make Polymer Hydrogels by UV-Curing for the Cleaning of Acrylic Emulsion Paint Films.** *Polymers.* MDPI. (2021). pp. 13, 2108.

CARROLL-PORCZYNSKI, C Z. **Applications of Simultaneous DTA/TGA and DTA/MS Analysis for Predicting the Flammability of Composite Textile Fabrics and Polymers, Composites.** V.4, n°.1. (1973). pp. 9–15.

CARTY, P., WHITE, W. **“The Importance of Char Forming Reactions in Thermoplastic Polymers,”** *Fire and Materials*, 18. (1994). pp. 151-166.

CATARINA, G. A. S., BORSOI, C., ROMANZINI, D., PIAZZA, D., KUNST, S. R., SCIENZA, L. C., ZATTERA, A. J. **Development of acrylic-based powder coatings with incorporation of montmorillonite clays.** *Applied Polymer Science.* (2017).

CHEN, L., ZHAO, Y., CHEN, T., BAI, H., ZHANG, T., LI, H., AN, Q., SONG, S. **Correlation of aspect ratio of montmorillonite nanosheets with the colloidal properties in aqueous solutions.** *Results in Physics.* Vol. 15. (2019), pp. 102-526.

CHUANG, C. S., YANG, T. H., TSAI, K. C., TSENG, T.Y., WANG, M. K. **Fire retardancy and CO/CO₂ emission of intumescent coatings on thin plywood panel with waterborne vinyl acetate-acrylic resin.** *Wood Sci Technol.* V.47. (2013). pp.353–367.

DE SILVA K., RAY, S., BLACHE, R., TAYLOR, M. **Evaluation of fire performance of organic fire retardant free acrylic based coatings applied on various building materials by cone calorimetric method.** *FIRE AND MATERIALS.* *Fire Mater.* 41. (2017), pp. 169–179.

DELBEM *et al.* **Modification of a Brazilian Smectite Clay With Different Quaternary Ammonium Salts.** *New Chemistry.* N° 2. Vol. 33. (2010). pp. 309-315.

DONADIO, P. A. **Manual Básico Sobre Tintas** (2016). [acesso em 19 de julho de 2016]. Em: http://www.aguaquimica.com/upload/tiny_mce/manual/manual_basico_sobre_tintas.pdf

EL-SABBAGH, A., STEUERNAGEL, L., ZIEGMANN, G., MEINERS, D., TOEPFER, O. **Processing parameters and characterisation of flax fibre reinforced engineering plastic composites with flame retardant fillers.** *Compos Part B.* 62:12. (2014). pp. 8.

EL-WAHAB, H. A., ATTIA, M., HASSAN, W.A., NASSER, A. M. **Preparation, Characterization and Evaluation of Some Acrylate Polymers Nanoparticles as Binder to Improving the Physical Properties of Water Based Paints.** *Int J Nanoparticles Nanotech.* (2019). pp. 5:022.

LI, H., HU, Z., ZHANG, S., GU, X., WANG, H., JIANG, P., ZHAO, Q. **Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants.** *Progress in Organic Coatings.* Volume 78, January (2015). pp. 318-324.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia.** Volumes 1 e 2ª. ed. São Paulo: Abrafati (1995).

FREITAS, C. A. de. **Nanocompósitos poliméricos de poli(terefalato de butileno) – PBT.** São Paulo: Tese de doutorado, (2010).

FU, T., GUO, D., CHEN, L., WU, W., WANG, X., WANG, Y. **Fire hazards management for polymeric materials via synergy effects of pyrolysates-fixation and aromatized-charring.** *Journal of Hazardous Materials* 389. (2020). 122040.

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. **Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio.** São Paulo, Brasil: Polímeros: Ciência e Tecnologia, (1998).

GIEBUŁTOWICZ, J., RUZYCKA, M., WROCZYNSKI, P., PURSER, D. A., STEC, A. A. **Analysis of fire deaths in Poland and influence of smoke toxicity.** *Forensic Science International*, 277 (2017), pp. 77–87.

GRASSIE, N. **“Products of Thermal Degradation of Polymers.”** In *Polymer Handbook*, Third Edition, J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., Third Edition, Chapter II, John Wiley & Sons, NY. (1989), pp. 365-386.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy.** New York. McGraw-Hill, (1953).

HULL, T. R., BREIN, D., STEC, A.A. **Quantification of toxic hazard from fires innbuildings, J. Build. Eng.** 8 (2016), pp. 313–318.

IKEMATSU P. **Estudo da Refletância e sua influência no comportamento térmico de tintas refletivas e convencionais de cores correspondentes.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana, Escola Politécnica USP. São Paulo, (2007). pp. 117.

ISITMAN; KAYNAK. **Nanoclay and Carbon Nanotube as potential Synergists of an organofosphorus flame-retardant in poly(methyl methacrylate).** *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 95. (2010a). pp 1523-1532.

ISITMAN, KAYNAK. **Tailored flame retardancy via nanofiller dispersion state: Synergistic action between a conventional flame-retardant and nanoclay in high-impact polystyrene.** *Polymer Degradation and stability*. Vol. 95. (2010b). pp. 1759-1768.

ISITMAN, KAYNAK. **Nanostructure of montmorillonite Barrier Layers – A new insight into the mechanism of flammability reduction in Polymer nanocomposites.** *Polymer Degradation and stability*. Vol. 96. (2011). pp. 2284-2289.

JANSSENS, L. M. **An Introduction to Mathematical Fire Modeling.** Second Edition. San Antonio, TX – EUA: Southwest Research Institute. (2000), pp. 105.

JEENCHAM, R., SUPPAKARN, N., JARUKUMJORN, K. **Effect of flame retardants on flame retardant, mechanical, and thermal properties of sisal fiber/polypropylene composites.** *Composites B* 56 (2014). pp. 249–253.

JEONG, H., GOH, Y., YIM, H., YEON, S., CHOI, J., KWON, D. **Atomically thin, large area aluminosilicate nanosheets fabricated from layered clay minerals.** *Mater Chem Phys*, (2019). 221:168–77.

JIANG, Y., HAN, D., ZHANG, Z. **Research of flammability of fireproof materials in ship safety.** *Materials Science and Engineering. International Conference on Materials Sciences and Nanomaterials.* (2017).

JONNA, S.; LYONS, J. **Processing and properties of cryogenically milled postconsumer mixed plastic waste.** *Polymer Testing*. (2005), Vol. 24, pp. 428-434.

JTONG, S. C. **Structural and mechanical properties of Polymer nanocomposites.** *Materials Science and Engineering. R.* 53, (2006). pp. 73-197.

KILIARIS; PAPSYPRIDES. **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: Na overview of flame retardant.** *Progress in Polymer Science*. Vol. 35. (2010). pp. 902-958.

KIM, M., CHOE, J., DAI, G. L. **Development of the fire-retardant sandwich structure using an aramid/glass hybrid composite and a phenolic foam-filled honeycomb,** *Compos. Struct.* 158 (2016). pp. 227–234.

- KONG *et al.* **Flame retardant and the degradation mechanism of high impact PS_Fe-montmorillonite nanocomposites.** Journal Polym Res. Vol. 15. (2008). pp. 453-458.
- KRENMAYR, B. **Experimental parameter finding to model strength and toughness.** Graz University of Technology. Graz, Deutschland. April (2015). pp. 19.
- KRASNY, J. F.; PARKER, W. J.; BABRAUSKAS, V. **Fire Behavior of Upholstered Furniture and Mattresses.** New York, USA: William Andrew Publishing, 1th edition (2007).
- LAACHACHI *et al.* **Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate) – Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates.** Polymer Degradation and Stability. Vol. 92. (2007). pp. 61-69.
- LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE, M.; LOPEZ-CUESTA, J. M. **Dubois Ph. new prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites.** Materials Science and engineering R, 63. (2009). pp. 100 – 125.
- LEE, C. H, SALIT, M.S, HASSAN, M. R. **A review of the flammability factors of kenaf and allied fibre reinforced polymer composites.** Ann Mater Sci Eng. 2014:514036. (2014). pp. 1-8.
- LEVIN, M., ATLAS, S.M., PEARCE, E.M. **Flame-Retardant Polymeric Materials.** New York, USA: Plenum Publishing Corporation. Volume 2. (1978).
- LOUGHBROUGH, R. **Flame retardants, legislation fire market.** Industrial Minerals. (1991). pp. 35-43.
- LI, H., HU, Z., ZHANG, S., GU, X., WANG, H., JIANG, P., ZHAO, Q. **Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants.** Progress in Organic Coatings. V. 78. (2015). pp. 318-324.
- LINS, P. G. **Obtenção e caracterização de argilas esmectíticas e organofílicas para aplicação em nanocompósitos.** São Paulo: Trabalho de Conclusão de Curso. EPUSP, Universidade de São Paulo, Vol. 1. (2007).
- LYON, R. E. **“Pyrolysis Kinetics of Char Forming Polymers,”** Polymer Degradation and Stability, 6, 2, pp. 201-210. (1998).
- LYON, R.E. **“Heat Release Kinetics,”** Fire and Materials, 24, pp. 179-186, (2000).
- LYON, R. E., WALTERS, R. N., STOLIAROV, S. I. **Thermal analysis and flammability.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. V. 89, n°. 2, pp. 441–448. (2007).
- LYON, R. E., WALTERS, R. N., STOLIAROV, S. I. **A Thermal Analysis Method for Measuring Polymer Flammability.** Journal of ASTM International, V. 3, n°. 4. April (2006).
- MA, J. **“Analysis on the Fire Risk Existing in the Storage of Textile Materials and Textile Goods”.** Kunming Fire Fighting Command School, Kunming. China (2014). pp. 271 – 275.
- MARTINS, J. C., MARTINELLO K., POLLA M. B., FERNANDES, M. P., DOMINGUINI, L., FIORI, M. A. **Avaliação das propriedades retardantes de chama de hidróxidos de magnésio e alumínio com fibra de vidro em polipropileno.** Universidade do Extremo Sul Catarinense (2011).
- MENDES, R. **Patologia do Trabalho.** São Paulo: Editora Atheneu. (2007).
- MINISTRY OF DEFENCE. **Determination of the toxicity index of the products of combustion from small specimens of materials.** Defence Standard 02-713 (NES 713). EUA, April (2000).
- MISHRA, S., SONAWANE, S., CHITODKAR, V. **Comparative study on improvement in mechanical and flame retarding properties of epoxy-CaCO₃ nano and comercial composites.** Polym-Plast Technol; 44(3):46. (2005). pp. 73.

- MITIDIERI, M. L. **Proposta de classificação de materiais e componentes construtivos com relação ao comportamento frente ao fogo: reação ao fogo.** Boletim técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Civil, São Paulo (1998).
- NASIR, K. M., SULONG, N. H. R., JOHAN, M. R., AFIFI, A. M. **An investigation into waterborne intumescent coating with different fillers for steel application.** Pigment & Resin Technology, Vol. 47 Issue: 2. (2018). pp. 142-153.
- NOOTENS, C. **The versatility of branched vinyl esters.** European Coatings Journal, Hannover, n°. 1-2. January - February. (2002). pp 62-63.
- NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION. Madrid, ES: **Fire Protection Handbook.** Editora Mapfre. (2001).
- NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION. Quincy, MA, EUA: **NFPA 30.** Flammable and Combustible Liquids Code. (2012).
- NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION. Quincy, MA, EUA: **NFPA 101.** Código de Proteção à Vida. (2000).
- PALLAVICINI, N., ENGSTRÖM, E., BAXTER, D. C., ÖHLANDER, B., INGRI, J., HAWLEY, S., HIRST, C., RODUSHKINA, K., RODUSHKIN, I. **Ranges of B, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Sr, Tl, and Zn Concentrations and Isotope Ratios in Environmental Matrices from an Urban Area.** Hindawi, Journal of Spectroscopy Volume I, Article ID 7408767. (2018). pp 17.
- PARVATE S., MAHANWAR P. **Advances in self-crosslinking of acrylic emulsion: what we know and what we would like to know.** Journal of Dispersion Science and Technology. Vol. 40, n°. 4. (2019). pp 519–536.
- PENG, K., FU, L., OUYANG, J., YANG, H. **Emerging parallel dual 2D composites: natural clay mineral hybridizing MoS₂ and interfacial structure.** Adv Funct Mater. (2016). pp 26:2666–75.
- PIEMONTE, V., FRANCONI, F., CAPOCELLI, M., PRISCIANDARO, M. **Biodegradation Of Acrylic Paints: Process Modelling Of Biocide Effect On Biomass Growth At Different Temperatures.** Braz. J. Chem. Eng. V ol.34, n°. 2. São Paulo: Apr./June (2017).
- PIGNATTA, V. **Segurança Contra Incêndio no Brasil.** São Paulo: Projeto Editora, (2008).
- PILZ, C. F. **Influência das propriedades da resina nas propriedades de uma tinta base água.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia. UFRGS. (2004). pp.113.
- PURSER, J. A., PURSER D. A., STEC, A. A., MOFFATT, C., HULL, T.R., SU J.Z., BIJLOOS M., BLOMQVIST P. **Repeatability and reproducibility of the ISO/TS 19700 steady state tube furnace.** Fire Safety Journal 55. (2013). pp. 22–34.
- RAMÍREZ-VARGAS *et al.* **Structural Characterization of LDPE/EVA Blends Containing Nanoclay-Flame Retardant Combinations.** Journal of Applied Polymer Science. Vol. 123. (2011). pp. 1125-1136.
- RAO, W., XU, H., XU, Y., QI, M., LIAO, W., XU, S., WANG, Y. **Persistently flame-retardant flexible polyurethane foams by a novel phosphorus-containing polyol.** Chemical Engineering Journal 343 (2018). pp. 198–206.
- REISEN, F. **Inventory of major materials present in and around houses and their combustion emission products.** Report to Bushfire CRC. Austrália. (2011). pp. 49.
- SANTOS-SANTOS. **Tecnologia de Argilas.** São Paulo. S.N.. (1975).

- SEGANTINI, E.; DANTAS, S. T. **Aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura para a Avaliação de Embalagens**. Instituto de Tecnologia de Alimentos, v. 8, n. 2. (1996). pp 9.
- SEITO, A. I, GIL, A. A., PANNONI, F. D., ONO, R., SILVA, S. B., CARLO, U. D., SILVA, SHAW, J. R. **Tratamentos Ignifugantes para Materiais Celulósicos**. EUA: Fire Protection Handbook, Publishing house Arthur E. Cote. (2001).
- SHOTORBAN, B., YASHWANTH, B. L., MAHALINGAM, S., HARING, D. J. **An investigation of pyrolysis and ignition of moist leaf-like fuel subject to convective heating**. USA. Combustion and Flame 190. (2018). pp. 25–35.
- SOUZA, R., JARDIM C., SALGE, J. M., CARVALHO, C. R. R. **Lesão por inalação de fumaça**. J. Bras Pneumol. (2004). pp. 557 - 65.
- STAGGS, J. E. J., PHYLAKTOU, H. N., McCREADIE, R. E. **The effect of paint on the ignition resistance of plywood and chipboard**. Fire Safety Science. Proceedings of The Seventh International Symposium. (2003). pp. 617-628.
- STUART, W. A. **“Will toxicity concerns doom workhorse flame retardant systems?”** Modern Plastics international. Julho, (1990). pp. 28 - 32.
- TAMBUNAN, L., SALAMAH, H., ASRIANA, N. **Analysis of Architectural Building Design Influences on Fire Spread in Densely Urban Settlement using Cellular Automata Architecture Program**. Bandung Institute of Technology. Ganesha 10, Bandung. Materials Science and Engineering. INDONESIA. (2017).
- TAO, Y., LI, P., CAI, L., SHI, S. Q. **Flammability and mechanical properties of composites fabricated with CaCO₃-filled pine flakes and Phenol Formaldehyde resin**. Composites Part B 167 (2019). pp. 1–6.
- THASS. **Simultaneous thermal analyzersn** (2017). New balance control technology [acesso em 18 de agosto de 2017]. Em: http://www.thass.org/prod/details.php?lang=en&prod_id=50
- TORRES, F. T. P., ROMEIRO. J. M. N., SANTOS, A. C. DE A., NETO, R. R DE O., LIMA, G. S., ZANUNCIO, J. C. **Fire danger index efficiency as a function of fuel moisture and fire behavior**. Science of the Total Environment. (2018). pp. 631–632.
- UL-94. **Tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances**. Northbrook, Illinois - United States: Underwriters Laboratories, 2001. United States Underwriters Laboratories, (2001).
- Der Flashover**. Forschungsstelle für Brandschutztechnik. Universität Karlsruhe (TH). Deutschland, (2006).
- VAN KREVELEN, D. W. **“Some Basic Aspects of Flame Resistance of Polymeric Materials,”** Polymer, 16. (1975). pp. 615-620.
- VERKHOLANTSEV, V. V. **Additives for latex paints: direct and side effects**. European Coatings Journal, Hannover, n°. 6. June (2001). pp. 62-69.
- WAKEFIELD, J. C. **A Toxicological Review of the Products of Combustion**. Londres: Health Protection Agency. (2010).
- WALD, F. **Fire behaviour and thermal response**. Equesta - Electronic Quality Assured Steel Training & Assessment. Czech Technical University in Prague. April (2009).
- WALTERS, R. N. **Development of instrumental and Computational tools for investigation of polymer flammability**. Philosophy at the University of Central Lancashire. (2013).

- WANG, W., ZHAO, Y., YI, H., CHEN, T., KANG, S., ZHANG, T., *et al.* **Pb(II) removal from water using porous hydrogel of chitosan-2D montmorillonite.** *Int J Biol Macromol*, (2019). 128: pp. 85–93.
- XU, J. Z., JIAO, Y. H., QU, H. Q., TIAN, C. M., CAI, N. **Zinc hydroxystannate-or zinc stannatecoated calcium carbonate as flame retardant for semirigid poly(vinyl chloride).** *J Fire Sci* 24(2). (2006). pp. 105–19.
- YUAN, Y., MA, C., SHI, Y., SONG, L., HU, Y., HU, W. **Highly-efficient reinforcement and flame retardancy of rigid polyurethane foam with phosphorus containing additive and nitrogen-containing compound.** *Materials Chemistry and Physics* 211. (2018). pp. 42-53.
- YUE, K., CHEN, Z., LU, W., LIU, W., LI, M., SHAO, Y., TANG, L., WAN, L. **Evaluating the mechanical and fire-resistance properties of modified fast-growing Chinese fir timber with boric-phenol-formaldehyde resin,** *Constr. Build. Mater.* 154. (2017). pp. 956–962.
- YUEN, A. C. Y., CHEN, T. B. Y., YEOH, G. H., YANG, W., CHEUNG, S. C., COOK, M., YU, B., CHAN, Q. N., YIP, H. L. **Establishing pyrolysis kinetics for the modelling of the flammability and burning characteristics of solid combustible materials.** *Journal of Fire Sciences*. Vol. 36 (6). (2018). pp. 494–517.
- ZHANG, L., LIANG, S., CHEN, Z. **Influence of particle size and addition of recycling phenolic foam on mechanical and flame retardant properties of wood-phenolic composites.** *Construct Build Mater.* 168. (2018). pp. 1–10.
- ZHANG, Z., ZHANG, J., LU, B., XIN, Z., KANG, C., JIN, K. **Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of pp/wood–fiber composites.** *Composites B* 43 (2). (2012). pp 150–158.
- J. ZHANG, H. WANG, W. SUN, Z. ZHANG, H. LI, S. ZHANG, J. SUN, X. GU. **Surface modification on ammonium polyphosphate and its enhanced flame retardancy in thermoplastic polyurethane.** *Polymers for Advanced Technologies*. (2021). pp 2879–2886.
- McCOY, C. G. & STOLIAROV, S. I. **Experimental characterization and modeling of boundary conditions and flame spread dynamics observed in the UL-94V test.** Department of Fire Protection Engineering, University of Maryland, College Park, 3104C J.M. Patterson Building, MD 20742, USA. (2020). pp. 214–227.
- ZHAO, Y., YI, H., JIA, F., LI, H., PENG, C., SONG, S. **A novel method for determining the thickness of hydration shells on nanosheets: a case of montmorillonite in water.** *Powder Technol*, (2017). pp 306:74–9

8. ANEXOS

Tabela. 8.1. Variáveis para os cálculos.

Símbolos	Descrições	Tinta A	Tinta B	Tinta C	Tinta D	Tinta E
Q_T	Quantidade de tinta na lata	3.600 mL	3.600 mL	3.600 mL	3.600 mL	3.600 mL
V_{LT}	Volume da lata de tinta	3.600 L	3.600 L	3.600 L	3.600 L	3.600 L
M_{LT}	Massa de tinta em uma lata	4.464 g	4.464 g	4.464 g	4.464 g	4.464 g
TS	Teor de sólidos do filme	45,4 %	55,5 %	52,5 %	55,1 %	52,1 %
CB	Cobertura de uma lata de tinta	68 m ²	76 m ²	64 m ²	65 m ²	64 m ²
M_{Tm^2}	Massa de tinta por metro quadrado	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²
d_T	Densidade da tinta	1,24 g/cm ³	1,24 g/cm ³	1,24 g/cm ³	1,24 g/cm ³	1,24 g/cm ³
M_{Ts}	Massa de sólidas na lata de tinta	g	g	g	g	g
M_I	Massa da amostra queimada	1,9350 g	1,4740 g	1,4084 g	1,7385 g	1,4323 g
$C_{CO\ t}$	Concentração de CO no tempo t de queima	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
V_{Tubo}	Volume do tubo de pirólise	82 cm ³	82 cm ³	82 cm ³	82 cm ³	82 cm ³
T_{gCO}	Total de gases de CO	97.252 ppm	193.602 ppm	153.776 ppm	91.747 ppm	189.874 ppm
T_{gCO_2}	Total de gases de CO ₂	484.858 ppm	406.938 ppm	297.388 ppm	108.487 ppm	298.886 ppm

Fonte: o Autor

Variáveis – Tinta B
Teor de sólidos do filme 55,5 %
Cobertura 76 m ²
Densidade 1,24 g/cm ³
Quantidade da lata 3.600 mL
Amostra queimada 1,4740 g
Total de gases - CO 193.602 ppm
Volume do tubo 82 cm ³

Monóxido de Carbono

Exemplo – Tinta B

Lata de tinta

$$3.600 \text{ mL} \rightarrow \frac{4.464 \text{ g}}{76 \text{ m}^2} = 58,74 \text{ g/m}^2$$

Teor de sólidos – amostra de filme seco

$$4.464 \text{ g} \rightarrow \frac{2,477,52 \text{ g}}{76 \text{ m}^2} = 32,5989 \text{ g/m}^2 \times 5 \text{ lados} \times 3 \text{ demão} = 488,9835 \text{ g/m}^2$$

(perímetro cúbico)

Amostra de filme queimado

$$\frac{1,47740 \text{ g}}{8,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3} = 18.017,07 \text{ g/m}^3$$

Equação (1).

$$\text{ppm (CO ou CO}_2\text{)} / \text{m}^3 = \frac{((\text{filme seco}) \text{ g/m}^2) \cdot ((\text{total de gases}) \text{ ppm})}{((\text{filme queimado}) \text{ g/m}^2)}$$

Etapa (1).

$$\frac{5.254,36 \text{ ppm de CO/m}^3 = 488,9835 \text{ g/m}^3 \cdot 193.602 \text{ ppm}}{18.017,07 \text{ g/m}^3}$$

Etapa (2). $\frac{5.254,36 \text{ ppm de CO/m}^3}{193.602 \text{ ppm}} = 0,027140008 \text{ ppm/m}^3$

Etapa (3). $\text{ppm/m}^3 = 0,027140008 \text{ ppm/m}^3 \cdot (x0, x1, \dots, x5 \text{ ppm} / ^\circ\text{C})$

Exemplo:

5,37 ppm/m³ (valor variável) (Tabela. 5.8) = 0,027140008 ppm/m³ (valor fixo) . 198 ppm (valor variável) (obtido por cada medição – (Tabela. 5.7)).

Nota 1: os valores de ppm/m³ (ex. 5,37 ppm/m³ (Tabela. 5.8)) serão relevantes ao comportamento humano e ao ambiente apenas quando multiplicado pelo total da área construída (Tabela. 5.10). Exemplo: 5,37 ppm/m³ X 31,2 m³ (equivalente a área de uma sala de estar – 4 m (comprimento) X 3 m (largura) X 2,6 (de pé-direito)) = 167,54 ppm/m³ (Tabela. 8.2) – em que se tem alterações cardíacas, funcionais e cefaleia quando em exposição (Tabela. 5.10).

Tabela. 8.2. Gás de monóxido de carbono em ppm para o volume de 31,2 m³.

Temperaturas	Filme A	Filme B	Filme C	Filme D	Filme E
50 °C	0	167,54	0	309,82	0
100 °C	0	59,28	0	316,68	0
200 °C	0	344,76	0	333,22	0
300 °C	34,94	245,54	0	330,72	0
400 °C	2.692,56	15.901,39	1.501,66	1.219,08	657,07
500 °C	7.951,32	28.603,85	4.799,50	4.235,71	2.050,46
600 °C	11.945,86	32.610,86	13.654,99	29.064,36	37.511,45
700 °C	19.207,97	47.568,14	34.373,66	30.936,36	94.923,82
750 °C	15.652,10	38.434,66	99.029,42	9.890,09	49.730,93
Total	57.484,75	163.936,02	153.359,23	76.636,04	184.873,73

Obs.: os valores grifados em vermelho mostram valores acima da média.

Fonte: o Autor

Tabela. 8.3. Gás de dióxido de carbono em ppm para o volume de 31,2 m³.

Temperaturas	Filme A	Filme B	Filme C	Filme D	Filme E
50 °C	638,37	970,32	1.225,22	695,76	1.004,95
100 °C	813,38	1.093,87	1.121,64	699,19	526,66
200 °C	772,55	887,33	946,92	661,44	887,02
300 °C	1.134,74	781,56	1.011,82	696,70	664,87
400 °C	24.441,46	124.738,22	59.452,85	3.785,90	2.296,94
500 °C	67.908,36	104.740,27	76.542,96	13.557,02	86.864,86
600 °C	84.714,24	60.187,30	58.051,03	39.055,54	87.796,49
700 °C	80.794,27	33.952,78	72.477,91	25.175,90	56.428,01
750 °C	25.386,82	17.229,89	25.898,50	6.292,42	54.545,71
Total	286.604,19	344.581,54	296.728,85	90.619,87	291.015,51

Obs.: os valores grifados em vermelho mostram valores bem abaixo da média.

Fonte: o Autor

Nota 2: os valores de ppm/m³ (ex. 31,10 ppm/m³ (Tabela. 5.9)) serão relevantes ao comportamento humano e ao ambiente apenas quando multiplicado pelo total da área construída (Tabela. 5.11). Exemplo: 31,10 ppm/m³ X 31,2 m³ (equivalente a área de uma sala de estar – 4 m (comprimento) X 3 m (largura) X 2,6 (de pé-direito)) = 970,32 ppm/m³ (Tabela. 8.3) – em que se tem um limite tolerável entre as respostas fisiológicas das pessoas. (Tabela. 5.11).



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br