

FLAMABILIDADE E RETARDÂNCIA DE CHAMA DO COMPÓSITO: POLIÉSTER INSATURADO REFORÇADO COM FIBRA DE ABACAXI (PALF)L. M. Ribeiro¹, R. Ladchumananandasivam¹, A. O. Galvão¹, D. D. Belarmino¹¹Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Laboratório de Engenharia Têxtil

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

luciciene@yahoo.com.br - rasiah@ufrnet.br - alcionegalvao@gmail.com - debelarmino@yahoo.com.br

Artigo submetido em maio/2012 e aceito em fevereiro/2013

RESUMO

O compósito com fibra da folha de abacaxizeiro (PALF) e matriz polimérica de poliéster Ortoftálica insaturada, foi incorporado com o retardante de chama de alumina trihidratada (hidróxido de alumínio – $Al(OH)_3$), nas proporções 20%, 40% e 60% do peso do material, a fim de analisar a influência do retardante em relação à resistência ao fogo. A fibra foi tratada com 2% de hidróxido de sódio (NaOH). Os ensaios de flamabilidade

foram realizados no Laboratório de Engenharia Têxtil da UFRN, utilizando a norma UL94. Após a realização dos ensaios observou-se que quanto maior a concentração do retardante de chama, maior o tempo de queima. No ensaio da UI 94 vertical as amostras não foram classificadas, devido à auto sustentação da chama com PALF tratada.

PALAVRAS-CHAVE: compósitos, flamabilidade, retardante de chama, PALF.**FLAMMABILITY AND FLAME RETARDANCE OF COMPOSITE: UNSATURATED POLYESTER REINFORCED WITH PINEAPPLE FIBER (PALF)****ABSTRACT**

The composite made with pineapple leaf fibre (PALF) and polymer matrix of unsaturated Orthothalic polyester was incorporated with the flame - retardant alumina trihydrate (aluminum hydroxide - $Al(OH)_3$), in the proportions of 20%, 40% and 60% on the weight of the material. In order to analyze the influence of the fire retardant in relation to fire resistance. The fibre was

treated with 2% sodium hydroxide (NaOH). The flammability tests were carried out in the Textile Engineering Laboratory - UFRN, using the standard UL94. The tests showed that greater the concentration of flame-retardant, higher the burning time. In the test UI 94, vertical samples were not classified, due to the self-sustaining flame on the treated PALF.

KEY-WORDS: composites, flammability, Flame- retardant, PALF.

FLAMABILIDADE E RETARDÂNCIA DE CHAMA DO COMPÓSITO: POLIÉSTER INSATURADO REFORÇADO COM FIBRA DE ABACAXI (PALF)

INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos reforçados com fibras inflamáveis, em diferentes graus, e comparados com metais como alumínio ou aço, podem queimar com vigor, e muitas vezes com a evolução de fumaça. Materiais reforçados com fibras orgânicas, como poliéster, aramida e até carbono podem torna-se combustível para o compósito em chama, todavia se fibras orgânicas, como vidro – E, forem os agentes de reforço, a resistência geral do fogo e a sua performance (incluindo a geração de fumaça) é determinada primariamente pela matriz orgânica. Para o compósito tornar-se uma barreira para o calor e a chama, em um fogo em avanço, depende muito da característica combinatória das fibras e da resina (KANDOLA, 2001).

Eles são susceptíveis aos danos causados pelo fogo, devido à matriz polimérica ter baixa resistência ao fogo. Este assunto torna-se importante quando os compósitos são usados nas aplicações mais susceptíveis à ocorrência de fogos, tais como, cabines de aeronaves, carros de trens, navios e submarinos.

Um sistema de resina determina primariamente o comportamento total do fogo, enquanto o reforço tem certa influência nas características de queima do material, embora este seja menor em comparação com a resina. As fibras inorgânicas fundem-se ou amolecem, enquanto, as fibras orgânicas podem degradar-se em pequenos produtos dependendo da sua estabilidade térmica, (HORROCKS, 2005). O comportamento de queima geral de um compósito é a somatória dos componentes (fibra e resina), mais quaisquer efeitos interativos positivos (sinérgicos) ou negativos (antagonísticos).

O comportamento, perante o fogo, das diversas fibras têxteis, naturais e não naturais, é influenciado por muitos fatores entre os quais necessita mencionar o tipo e características da estrutura têxtil por elas constituídas. Assim as fibras celulósicas inflamam-se a temperaturas mais baixas e queimam rapidamente, (KANDOLA, 2001). As fibras proteicas inflamam-se em temperaturas mais elevadas e queimam mais lentamente, não mantendo a combustão. As fibras não naturais sintéticas, sendo termoplásticas, fundem a temperaturas relativamente baixas, pois tem temperatura de fusão abaixo da temperatura de ignição, (HORROCKS, 2005).

Atualmente o grande interesse no desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos pode ser fundamentado com base em dois principais fatores: o significativo crescimento da utilização dos polímeros e a possibilidade de, por aditivação, modificar amplamente os seus desempenhos, em termos de propriedades e características finais obtidas (UNAL, 2004), bem como na redução de custos (Masson et al., 2003).

No conjunto de modificações propostas na aplicação de materiais poliméricos, existe uma grande preocupação com a redução da inflamabilidade, incluindo os crescentes cuidados com segurança e prevenção da combustão tóxica (FU, 2004). Pelas crescentes exigências das normas de segurança, em algumas aplicações, a inflamabilidade torna-se um empecilho na utilização de alguns polímeros (JANG, 2000). Diversos produtos estão sendo desenvolvidos para reduzir a probabilidade de combustão em produtos poliméricos, assim como também, tem a finalidade de diminuir a velocidade de propagação das chamas (ANDRADE, 2007; TONET, 2009).

Retardantes de chama são produtos que quando adicionados aos materiais poliméricos, em caso de exposição ao fogo ou alta temperatura, devem inibir ou suprimir o processo de

combustão. Eles podem atuar durante ou após a ignição do produto, melhorando a sua resistência à chama (Galip et al., 2001). A aplicação de um determinado tipo de antichama depende do polímero, do uso final, do processamento e de outros aditivos presentes. Os retardantes químicos de chama, desenvolvidos para os polímeros, dividem-se em duas classes: inorgânicos e orgânicos, podendo este último ser reativos ou não reativos. A tabela 1 mostra o percentual de consumo dos retardantes.

Tabela 1: Percentual de consumo dos retardantes de chama.

Classe	Tipo	Percentual de consumo	Percentual Geral
Inorgânicos	Alumina tri-hidratada	44,4	57,2
	Trióxido de antimônio	7,6	
	Compostos de boro	1,7	
	Outros	3,5	
Orgânicos não reativos	Compostos de fósforo	14,7	29,3
	Compostos de cloro	8,2	
	Compostos de bromo	6,4	
Orgânicos reativos		13,5	13,5

A alumina trihidratada (Figura 1) é o agente retardante de chama mais utilizado e o seu consumo corresponde a 45% do volume total de todos os retardantes de chama consumidos no mundo, a mesma é largamente empregada em materiais processados em temperaturas abaixo de 250°C, (CANAUD et al., 2001). Na faixa de temperatura entre 250 -300°C o trihidróxido de alumínio (THA) se decompõe endotermicamente, segundo a equação 1 .

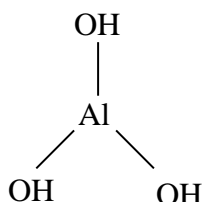


Figura 1 - Estrutura molecular da alumina trihidratada.



Esta decomposição absorve cerca de 1,17 J/Kg, o que contribui para a diminuição da temperatura do material. A água liberada (35%) dilui os gases combustíveis na chama. Outro aspecto que contribui para o efeito antichama deste aditivo é a formação de Al₂O₃ (Óxido de alumínio) como uma camada protetora na superfície do produto, reduzindo a difusão do oxigênio para o meio reativo e dificultando a troca de calor. Como são utilizados em grandes quantidades também têm atuação como cargas, geralmente prejudicando o comportamento mecânico (Siqueira et al., 2001).

A literatura tem citado com bastante frequência o emprego de hidróxido de alumínio, que atua como retardante de chama e supressor de fumaça, em matrizes poliméricas, em virtude do seu baixo custo e baixa toxidez (Canaud et al., 2001).

Entre os métodos utilizados para medir os parâmetros de flamabilidade, as normas UL 94 são as mais utilizadas e aceitas internacionalmente para a determinação destes parâmetros. A UL94 é um padrão imposto pelo laboratório americano de controle de qualidade Underwriters Laboratories (UL) que examina a flamabilidade e o comportamento perante o fogo dos materiais plásticos. São dois os ensaios de queima determinados a partir das normas UL-94 para aferir acerca da flamabilidade de um material: UL94 HB (Horizontal Burning), o objeto é testado em posição horizontal face à chama e o UL94 V (Vertical Burning), mais exigente, é queimado um objeto em posição vertical, com maior exposição.

O presente trabalho tem o objetivo de estudar a flamabilidade e retardancia da chama de um compósito de poliéster insaturado e PALF com incorporação de retardante de chama em proporções variadas, utilizando a norma de flamabilidade UL 94 vertical e horizontal.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

As folhas de abacaxizeiro foram colhidas no município de Ielmo Marinho/RN e desfibradas no Laboratório de Engenharia Têxtil da UFRN, utilizando-se uma máquina desfibradeira desenvolvida no laboratório em 2002. A resina de poliéster insaturada ortoftálica de densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$, foi adquirida no comércio local. O agente retardante de chama alumina trihidratada $\text{Al}(\text{OH})_3$ foi doada pela empresa Alcoa Alumínio S.A.

MÉTODOS

1. PREPARAÇÃO DA FIBRA DE PALF

Após o desfibramento as fibras foram colocadas para secar ao ar livre. Após a secagem total, foram cardadas manualmente. Em seguida foram cortadas no tamanho de 30 mm de comprimento, devido a existência de outros estudos com comprimentos variados terem demonstrado ser esse o comprimento com melhores desempenhos mecânicos (TAVARES, 2008). Logo após foram tratadas, por um período de 60 minutos, com uma solução aquosa de 2% de hidróxido de sódio (NaOH) para remoção das impurezas superficiais tais como ceras, gorduras, pectinas e pectatos. Todo o processo de preparação da fibra está demonstrado na figura 2.



Figura 2 – Preparação da fibra de PALF: a) PALF desfibradas e dispostas para secagem, b) fibra antes da cardagem, c) após a cardagem, d) cortadas com 30 mm de comprimento.

2. PREPARAÇÃO DA MANTA

As fibras já tratadas e cortadas foram colocadas no preparador de mantas que foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Têxtil a fim de que fossem distribuídas o mais uniformemente possível. Em seguida adicionou-se água, através de mangueira até ao ponto em que as fibras ficassem cobertas pela água. Depois a torneira foi desligada e a água escoou até que as fibras estivessem distribuídas na prancha, formando a manta. Todo o processo pode ser visto na figura 3.



Figura 3 – Preparação da manta: a) Preparador de manta com água para submersão das fibras, b) Escoamento da água para formação da manta, c) Mantas de PALF.

3. FABRICAÇÃO DO COMPÓSITO

Antes da preparação do compósito, as mantas de PALF foram impregnadas, por meio de borrifação, com a solução aquosa de retardante de chama nas proporções de 20%, 40% e 60% do peso da manta seca.

Já a resina de poliéster foi misturada com o retardante de chama, com o agitador elétrico, nas mesmas proporções mencionadas anteriormente do peso da resina a ser utilizada. Após a mistura homogênea da resina com o retardante de chama, acrescentou-se o catalisador peróxido de MEKP.

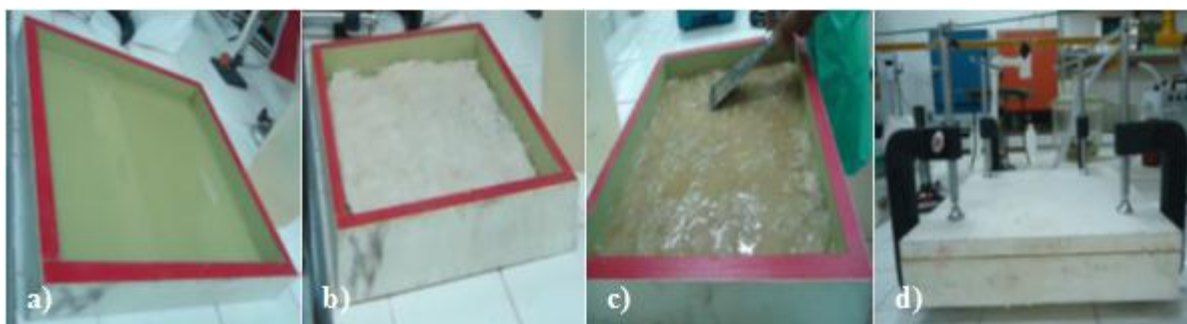


Figura 4 – Fabricação do compósito: a) Molde para preparação do compósito com resina de poliéster, b) Manta de PALF, c) Molde com o compósito, d) Molde com o compósito e fixado com grampos.

Para a fabricação do compósito, a estrutura e a natureza da interface fibra-matriz desempenham um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas. Com isso, é importante garantir a proporção adequada de fibra/resina no compósito. Havendo excesso de fibra, o compósito ficará ressecado perdendo propriedades; havendo excesso de resina, o

compósito não perde propriedades mecânicas porque há pouco material de reforço. A fim de adquirir uma boa molhabilidade utilizou-se a proporção 10/90 – fibra/resina.

O compósito foi confeccionado em um molde de madeira revestido com fórmica com dimensões de 300x300x30 mm. Como mostra a figura 4.

4. ENSAIO DE FLAMABILIDADE UL 94

Foram preparadas dez amostras, do compósito em estudo, para a realização dos ensaios de flamabilidade UL (“Underwriter’s Laboratory”) 94. Dimensionadas, testadas e classificadas segundo a norma.

4.1 UL 94 vertical

Para a realização do ensaio UL 94 vertical, Figura 1, as amostras devem ter o comprimento 150 mm do qual serão marcados 6 mm da extremidade da amostra para ser fixada no gancho, dispondo a mesma na posição vertical. Na outra extremidade serão marcados 10 mm que ficarão em contato com a chama quando o ensaio for iniciado.

Para iniciar a experiência a chama é colocada por 10 segundos na extremidade livre da amostra com a marcação de 10 mm. Após esse tempo a chama deve ser removida e observa-se a chama extingue-se. Se ela se apagar, a chama é recolocada por mais 10 segundos. Se houver auto sustentação da chama na amostra não será possível classificá-la segundo a UL 94. Caso não ocorra a auto sustentação da chama, o material é caracterizado através das seguintes classificações:

- Classificação V0 – quando a soma dos tempos de duração da chama não for superior a 50 segundos e, a camada de algodão não incendiar por gotejamento do material.
- 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 (SILVA, 2006). A figura 5 mostra o esquema para o ensaio de flamabilidade vertical.



Figura 5 – Representação esquemática para o ensaio de queima vertical.

4.2 UL 94 Horizontal

O ensaio de queima na horizontal, Figura 2, é aplicado para materiais que continuam a queimar e propagar a chama, mesmo após a retirada da chama inicial. É utilizado com o objetivo de classificar como UL 94HB o material polimérico através da velocidade de queima do material.

Neste teste as amostras também devem ter o comprimento 150 mm e devem ser marcadas a 6 mm, a 25 mm e a 100 mm da extremidade a ser queimada. A amostra deve ser fixada no gancho pela extremidade livre de marcação, além de ser fixada no gancho com o seu eixo longitudinal colocado na posição horizontal e o eixo transversal inclinado a 45° e de modo que fique em contato com a chama em 6 mm. O bico de Bunsen deve estar inclinado a um ângulo de 45° e ajustado de modo a produzir uma chama azul de comprimento igual a 20 mm na posição vertical. A chama deve ser aplicada na extremidade livre da amostra por um período de 30 segundos.

Se o corpo de prova continuar a queimar após a remoção da chama, o tempo que a “frente de queima” levou, a partir da marca de 25 mm, para atingir a marca de 100 mm, deve ser marcado em segundos, assim como o comprimento que foi danificado em mm. A figura 6 mostra o esquema para o ensaio de flamabilidade vertical.

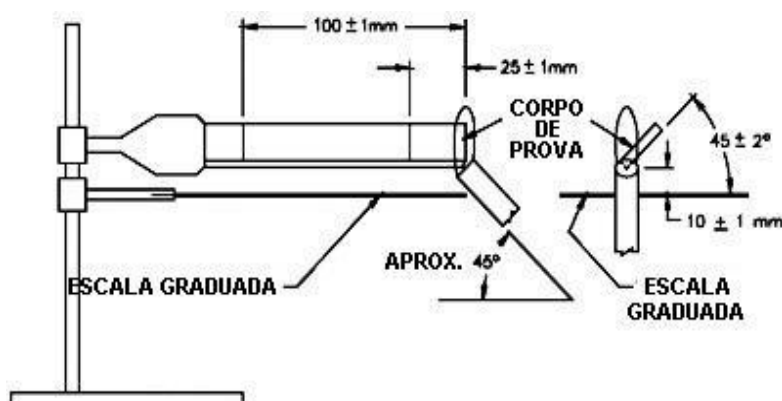


Figura 6 – Representação esquemática para o ensaio de queima horizontal.

O ensaio de flamabilidade UL 94 horizontal (UL 94HB) tem o objetivo de determinar a taxa de queima linear – “V”, em milímetros por minuto, para cada corpo de prova, usando a equação 2.

$$V = 60L/t \quad \text{equação (2)}$$

Onde:

V = Taxa de queima linear em mm/minuto;

L = Comprimento danificado no corpo de prova, em milímetros;

t = Tempo em segundos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. ENSAIO VERTICAL DE FLAMABILIDADE

Ensaio UL 94 vertical realizado no compósito com incorporação de retardante de chama (RC) na proporção 20% do peso da fibra e da resina, Figura 7.



Figura 7 – Ensaio UL 94V com 20% de RC: a) Primeira aplicação da chama por 10 segundos, b) Queima autossustentada da chama no compósito.

Ensaio realizado no compósito com incorporação de retardante de chama (RC) na proporção 40% do peso da fibra e da resina, Figura 8.

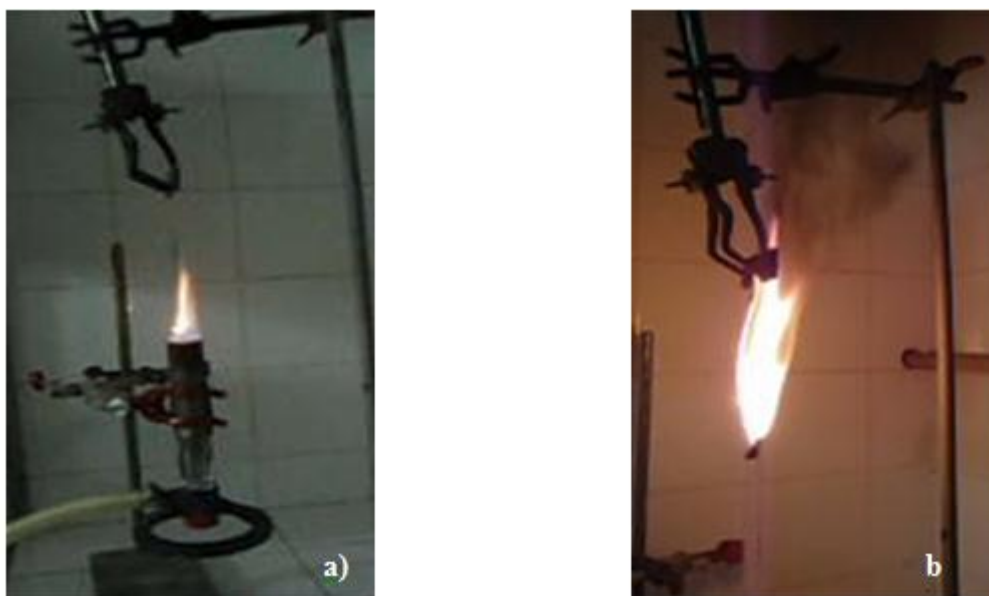


Figura 8 – Ensaio UL 94V com 40% de RC: a) Primeira aplicação da chama por 10 segundos, b) Queima autossustentada da chama no compósito.

Ensaio UL 94 vertical realizado no compósito com incorporação de retardante de chama (RC) na proporção 60% do peso da fibra e da resina, Figura 9.

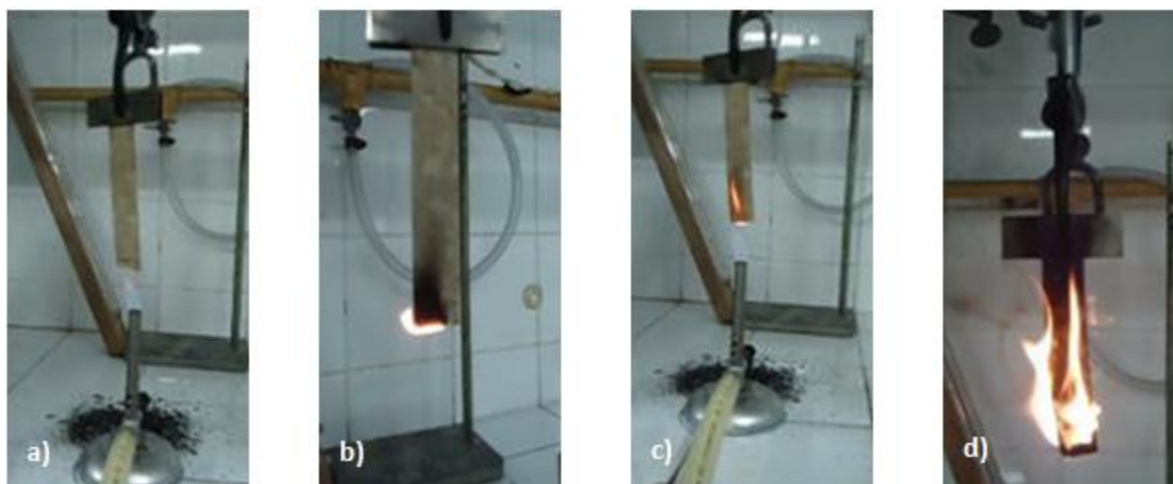


Figura 9 – Ensaio UL 94V com 40% de RC: a) Primeira aplicação da chama por 10 segundos, b) Após a retirada da chama, o fogo se apaga, c) Segunda aplicação da chama por mais 10 segundos, d) Na 2ª aplicação da chama ocorre à queima autossustentada da chama no compósito.

Observa-se, nesse ensaio (UL 94 vertical), que os compósitos, com 20% e 40% de incorporação de retardante de chama, sofrem ignição seguida de uma queima autossustentada na primeira aplicação da chama ao corpo de prova, o que impede que o material possua uma classificação segundo a norma UL 94V.

Porém, nos compósitos com 60% de incorporação de retardante de chama, na primeira aplicação da chama por 10 segundos, o conjunto de corpos de prova sustenta a chama por apenas 40 segundos e se apaga, no entanto na segunda aplicação da chama (conforme orienta a norma) ocorre a auto sustentação da chama nas amostras, o que também impede a classificação deste material segundo a norma UL 94V.

2. ENSAIO HORIZONTAL DE FLAMABILIDADE

Ensaio horizontal de flamabilidade realizado no compósito com incorporação de retardante de chama (RC) com 20%, figura 10.



Figura 10 – Ensaio UL 94 HB no compósito 20% de RC: a) Aplicação da chama por 30 segundos, b) As amostras com 20% de RC foram completamente queimadas.

Ensaio horizontal de flamabilidade realizado no compósito com incorporação de retardante de chama (RC) com 40%, figura 11.

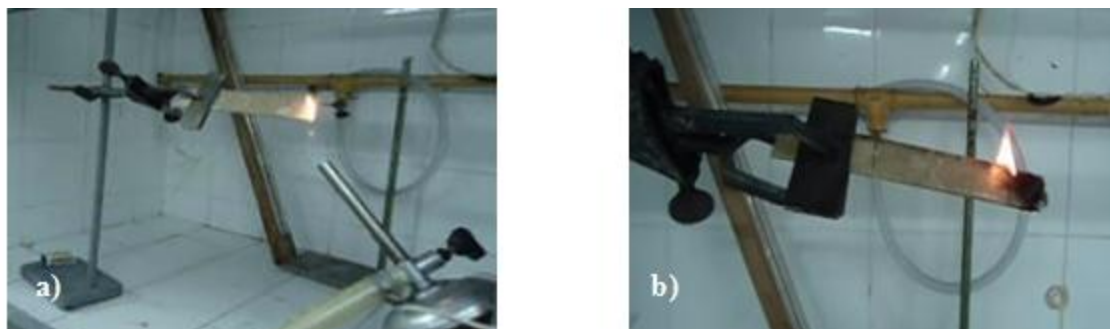


Figura 11 – Ensaio UL 94 HB no compósito 40% de RC: a) Aplicação da chama por 30 segundos, b) As amostras com 20% de RC foram completamente queimadas.

Ensaio horizontal de flamabilidade realizado no compósito com incorporação de retardante de chama (RC) com 60%, figura 12.

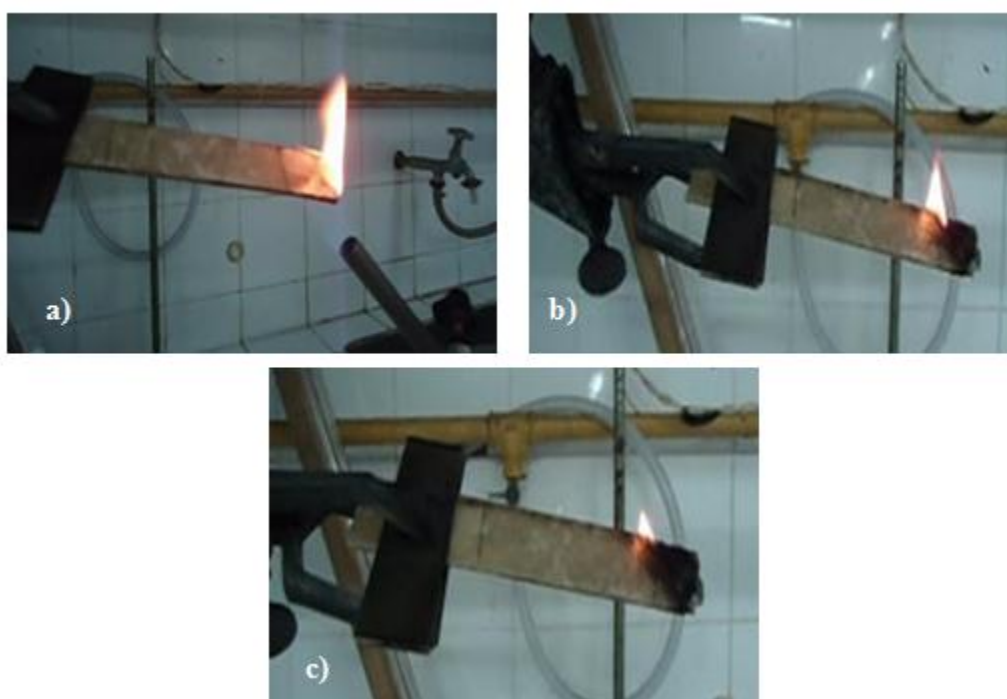


Figura 12 – Ensaio UL 94 HB no compósito 60% de RC: a) Aplicação da chama por 30 segundos, b) A queima do material ultrapassou a marca de 25 mm, c) Nas amostras com incorporação de 60% de RC as chamas se apagaram.

3. RESULTADO DA TAXA DE QUEIMA LINEAR DO ENSAIO UL 94 HORIZONTAL

No Brasil a resolução CONTRAN nº 675, exige que os revestimentos internos da indústria automobilística tenham uma velocidade de propagação de chama de 250 mm/min. Já nos países com pesquisa avançadas na área, esse valor é de 80 mm/min. Em comparação com esses dados o compósito estudado apresentou valores bem menores do que o exigido.

Neste ensaio observou-se que o tempo médio de queima das amostras aumentou à medida que se adicionou mais retardante de chama ao compósito, demonstrando que o retardante fez efeito, pois quanto maior for o tempo de queima do material, menor será a velocidade de queima, o que dificulta a propagação da chama e facilita a extinção da mesma.

O tempo médio de queima e a taxa média de queima dos compósitos podem ser observados na figura 13.

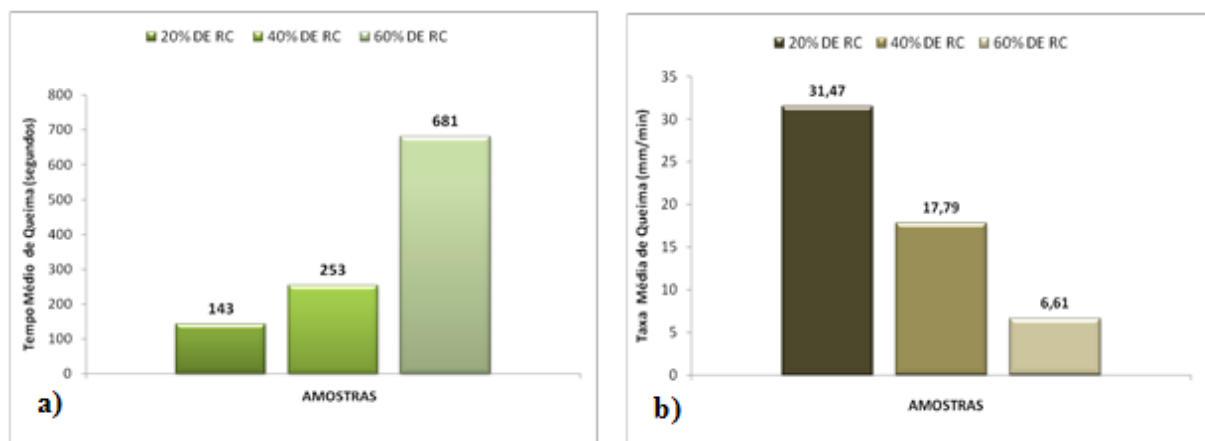


Figura 13 – a) Tempo médio de queima e b) Taxa média de queima dos compósitos.

CONCLUSÕES

A presente pesquisa avaliou os efeitos da incorporação de retardante de chama nos compósitos de resina de poliéster insaturado e PALF. Com base nos resultados dos ensaios de flamabilidade pode-se concluir:

- A taxa de queima desses compósitos apresentou um resultado bem menor do que as taxas máximas de queima exigidas no Brasil que é de 250 mm/min para a indústria automobilística, e em outros países com pesquisas já mais avançadas em materiais de revestimento interno é de 80 mm/min.
- O tempo de queima é diretamente proporcional à quantidade de retardante de chama, comprovando que o mesmo inibe o processo de combustão, confirmando a eficácia da alumina trihidratada como agente antichama.
- Não foi possível classificar este compósito segundo a UL 94V, pois neste ensaio a chama se auto sustentou.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDRADE, J. J. O. Propriedades dos polímeros: Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais. In: ISAIA, G. C. (Ed.). São Paulo, 2007.
2. BRASIL. Ministério das Cidades. Conselho Nacional de Trânsito. Resolução n°. 675 de 08 de setembro de 1986. Dispõe sobre requisitos aplicáveis aos materiais de revestimento interno do habitáculo de veículos e dá outras providências. Diário Oficial da União, Seção 1, página 13534, 09 de setembro de 1986.
3. CANAUD, Cristine.; VISCONTE, Leila. L. Y.; NUNES, Regina. C. R.. Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade de Composições de Borracha EPDM Carregadas com Negro de Fumo e Hidróxido de Alumínio. Polímeros: Ciência e Tecnologia.v. 11, n. 1, p. 35-40, 2001.
4. FU, Mouzheng.; QU, Baojun. Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinil acetate/magnesium hydroxide blends. Polymer Degradation and Stability. v. 85, p. 633-639, 2004.
5. GALIP, H; HASINPOGLU, H; GUNDUZ, G: J.Appl. Polym.1999 e Plastics Additives & Compounding; p. 28-33; April 2001.

6. HORROCKS, AR; Kandola, BK "Inflamabilidade e Resistência ao Fogo de Compósitos" em *Projeto e Fabricação de T extile Composites*, Long AC, Ed, Editora Woodhead Ltd, Cambridge, capítulo 9, p 330 (2005).
7. JANG, Jyongsik; LEE, Eungki. Improvement of the flame retardancy of paper-sludge / polypropylene composite. *Polymer Testing*. South Korea, v. 20, p. 7-13, 2000.
8. KANDOLA, BK; Horrocks, AR "Compósitos" em *materiais à prova de fogo*, AR Horrocks, D. Price, Eds, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, capítulo 6, p 182 (2001).
9. MASSON, T. J.; DE MIRANDA, L. F.; AGNELLI, J. A. M. *Plástico Industrial*. p. 110-121, 2003.
10. SILVA, Vera Lúcia Dias Da. Comportamento Mecânico e de Flamabilidade de Compósito de Polipropileno Reciclado com Fibra de Coco e Hidróxido de Alumínio. 2006. 119 f. Dissertação do Departamento de Engenharia Mecânica, UFPA, Belém, 2006.
11. SIQUEIRA, Bernardo G. et al. Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/ hidróxido de alumínio. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, v. 11, n. 3, p. 89-93, 2001.
12. TAVARES, Michella Melo. Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas em Compósitos da Fibra da Folha de Abacaxizeiro e Curauá. 2008. 109 f. Dissertação do Departamento de Engenharia Mecânica, UFRN, Natal, 2008.
13. TONET, Karina Guerra. Concreto Polímero com Resina Reciclada de PET: Influência na Combustibilidade Frente à Adição de Resíduos Industriais. 2009. 153 f. Dissertação do Departamento de Engenharia Civil, UNISINOS, São Leopoldo, 2009.