

## Gases gerados na queima da espuma flexível de poliuretano.

**por Walter Vilar, Doutor em Química Orgânica pelo Instituto de Química da UFRJ, Pós Doutor pelo Instituto Militar de Engenharia (RJ), palestrante, professor de Química e Tecnologia dos Poliuretanos, desde 1993, parecerista e consultor para diversas empresas, institutos e associações sobre o tema “Poliuretanos” e autor do Livro “Química e Tecnologia dos Poliuretanos”, 3ª edição, e disponível no Portal de Poliuretanos - <http://www.poliuretanos.com.br/>**

### Resumo:

As espumas flexíveis de PU são semelhantes na sua composição, processos de fabricação e matérias primas empregadas, sendo usadas em colchões domésticos e hospitalares, nos estofados, nos assentos automotivos, nas esponjas para limpeza de louça, isolamento acústico, etc. Este trabalho visa discutir a letalidade dos gases gerados pela queima da espuma de PU, em situações de fogo.

## **Conteúdo do Trabalho:**

- 1) Riscos do poliuretano à saúde.**
- 3) Características da queima do PU.**
- 4) Efeitos da queima da espuma de poliuretano.**
  - 4.1 - Gases tóxicos gerados pela queima.**
    - 4.1.1 – Efeito tóxico do monóxido de carbono (CO).**
    - 4.2 – Demais Gases tóxicos.**
- 5) Materiais que produzem gases semelhantes na queima.**
- 6) Resumo & Conclusões.**

## **1) Riscos do poliuretano à saúde.**

Nos artefatos usados pelo público, o poliuretano está completamente reagido e é quimicamente inerte, não apresentando nenhum teor de isocianato residual e risco à saúde. Nenhum limite de exposição foi estabelecido pela OSHA (Administração da Segurança Ocupacional e de Saúde dos EUA) ou pela ACGIH (Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais). O poliuretano não é classificado pela OSHA como carcinogênico.

O poliuretano é atóxico e indicado para trabalhos com alimentos, como em equipamentos para moer grãos, é o escolhido para trabalhos com carne fresca por ser um material atóxico, e é usado como aglomerante de cortiça usada em rolhas de garrafas de vinho. Os poliuretanos são também empregados em produtos biomédicos como sacos para sangue, tubos e cateteres.

## **2) Características da queima do PU.**

A ligação uretano é quimicamente muito estável. Não é conhecido nenhum processo em que o poliuretano se decompõe formando a matéria prima original que foi utilizada na sua produção. Mesmo quando é queimado ou aquecido o poliuretano não volta a formar nem o isocianato nem o poliol original.

Como todos os materiais orgânicos (naturais ou sintéticos), os poliuretanos queimarão na presença de oxigênio e fogo. O estado físico do PU é importante: as espumas flexíveis de baixa densidade, com células abertas, como as dos colchões e estofados, etc. têm área superficial maior e alta permeabilidade ao ar; assim queimarão mais facilmente do que os PUs sólidos, como as chuteiras para futebol, as rodas de skate e patins, etc.

Para avaliar as características da queima das espumas flexíveis de PU podemos citar a BS 5852 - parte 2, e no Brasil a norma 9178 da ABNT que descreve o método para determinação das características de queima (velocidade de combustão), mas não a composição dos gases gerados.

**Teoria do processo de queima** - A queima é um processo macroscópico com vários estágios e alguns dos mecanismos desconhecidos. O calor decompõe o material orgânico na superfície através de um processo endotérmico. São formados produtos de pirólise que reagem exotermicamente com o oxigênio formando espécies altamente reativas. Estes radicais livres são responsáveis pela degradação acelerada da superfície polimérica. O balanço energético positivo alimenta o processo endotérmico na superfície e a combustão prossegue. É aceito que os radicais livres  $H\cdot$  e  $HO\cdot$  formados pela decomposição do material orgânico sejam os responsáveis pelo início e prosseguimento do processo de queima.

A resistência da espuma de poliuretano ao fogo é requisito em algumas aplicações, e pode ser obtida pelo uso de retardantes de chama. Os mais utilizados são: 1) os fosfatos ésteres clorados, que são eficientes na contenção do fogo, mas que podem liberar fumaça tóxica de efeito danoso, e já foram proibidos em alguns países; 2) os fosfatos ésteres não clorados que são ecologicamente mais corretos por não liberarem gases tóxicos na atmosfera; e 3) cargas como alumina hidratada e melamina em pó.

De acordo com a teoria, durante a decomposição do PU, os compostos halogenados são decompostos e os radicais livres halogênio formados penetram nos gases de pirólise, reagindo com os radicais livres oriundos do processo de queima, interrompendo desta forma a reação em cadeia.

Os compostos fosforados podem iniciar uma quebra catalítica do PU e através de reações de desidrogenação e desidratação conduzem a uma estrutura carbonizada protetora que impede a saída dos gases de pirólise, interrompendo desta forma o ciclo de queima.

Na fabricação de espumas flexíveis para estofados, a melamina se apresenta como uma alternativa de baixo custo, menos densa, e efetiva quando usada junto com retardantes de chama fosfatados, como o polifosfato de amônio. A melamina derrete e forma tanto um ambiente gasoso não inflamável, quanto uma barreira fundida que ajuda a isolar a espuma de PU da chama.

A adição de alumina trihidratada promove redução da inflamabilidade, e minimiza a formação de fumaça na queima, que pode ser oriunda tanto da decomposição do poliuretano, quanto do retardante de chama halogenado. O hidróxido de alumínio, em temperaturas acima de 200°C, perde água e forma óxido de alumínio. Sua efetividade é devida ao fato de que a perda endotérmica de água retira calor do sistema; o vapor de água formado dilui o gás formado pela queima do polímero; e o óxido de alumínio forma uma camada protetora isolante protegendo o PU.



#### **4.1 - Diminuição da concentração de oxigênio no ambiente.**

Em um incêndio em ambiente confinado, a depleção do oxigênio abaixo dos níveis normais (21%) pode dar origem a efeitos adversos para a saúde. Uma redução do nível de oxigênio no ambiente de combustão de 14 até 10%, pode conduzir a fadiga e um aumento da probabilidade de serem feitos julgamentos errados, e estes efeitos da baixa concentração de oxigênio podem prejudicar seriamente a fuga em uma situação de incêndio perigoso. Se o nível de oxigênio cai abaixo de cerca de 10%, é provável que o indivíduo se torne inconsciente e, neste caso, para se evitar a fatalidade será necessária a remoção imediata para um ambiente com ar fresco ou tratamento com oxigênio.

Os efeitos da redução da concentração de oxigênio num incêndio são devido à hipóxia causada pela redução na pressão parcial de oxigênio no sangue arterial. Baixa concentração de oxigênio, além de aumento dos níveis de dióxido de carbono tem um efeito acentuado sobre a respiração. O esforço físico necessário para escapar do ambiente de incêndio irá aumentar a demanda de oxigênio do indivíduo, o que pode acelerar o início da hipóxia.

## 4.2 - Gases tóxicos gerados pela queima.

Produtos tóxicos são gerados tanto na queima dos materiais naturais quanto dos sintéticos. A composição dos produtos é governada pelo tipo de ignição, taxa de expansão da chama, liberação do calor e depleção do oxigênio.

O monóxido de carbono (CO) é o composto tóxico mais abundante em incêndios envolvendo tanto PUs quanto os demais materiais naturais ou sintéticos. Neste contexto, a toxicidade aguda dos materiais sintéticos e naturais parece ser mais semelhante do que diferente.

Em 4000 experimentos com vários materiais, sob condições diferentes de fogo, foi demonstrado que em 92% dos casos, a letalidade é causada pelo monóxido de carbono, 2% por ácido clorídrico (formado na queima de materiais clorados como o PVC), e 2% por causas desconhecidas. E em 4% dos casos foi reconhecido um efeito combinado do HCN e CO como a contribuição principal à toxicidade animal.

#### 4.2.1 – Efeito tóxico do monóxido de carbono (CO).

O monóxido de carbono exerce sua ação de asfixiante químico ao reduzir a capacidade da hemoglobina de transportar o oxigênio - conhecida como hipóxia - devido a sua afinidade 200 a 300 vezes maior do que a do oxigênio em fixar-se à hemoglobina, formando a carboxihemoglobina (COHb). A Tabela 1 abaixo mostra a correlação entre a concentração atmosférica de CO, a porcentagem de COHb no sangue e a sintomatologia principal.

**Tabela 1 - Correlação entre a concentração atmosférica de CO, a porcentagem de COHb no sangue e a sintomatologia principal.**

Concentração de CO no ar (ppm)	% de COHb no sangue, após o equilíbrio	Sintomatologia principal
50	07	Cefaléia discreta
100	12	Cefaléia moderada e tontura.
250	25	Cefaléia interna, tontura, confusão mental
500	45	Naúsea, vômitos, choque
1.000	60	Coma
10.000	95	Morte em 5 minutos

#### 4.2.2 – Demais Gases tóxicos

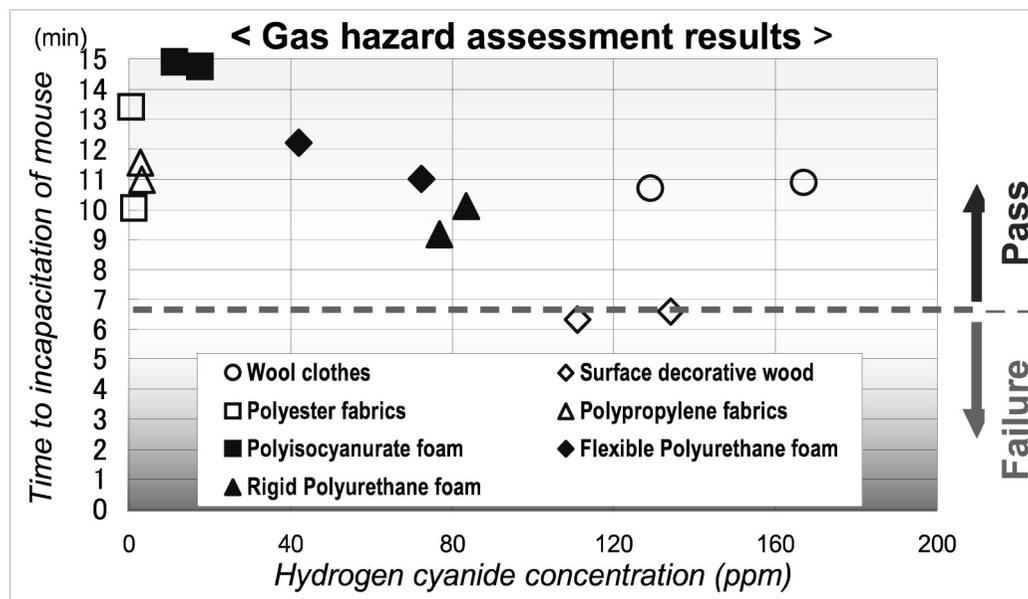
A espuma de PU pode queimar se exposta a uma chama aberta formando CO<sub>2</sub> e óxidos de nitrogênio. Em um ambiente fechado, quando o teor de oxigênio no ar diminui é favorecida a formação CO, e traços de cianeto de hidrogênio (HCN), também conhecido como ácido cianídrico ou gás cianídrico.

A ação tóxica do HCN deve-se à sua capacidade de inibir a enzima citocromoxidase, fundamental para as células consumirem o gás oxigênio transportado pelo sangue. O íon cianeto provoca, então, a parada da respiração celular. A concentração de HCN que é fatal para os seres humanos após a inalação é dependente da duração da exposição. Tem sido amplamente relatado que uma concentração de 130 ppm durante 30 minutos é provavelmente fatal; uma concentração de 180 ppm de HCN é possivelmente fatal depois de apenas 10 minutos; e uma concentração de 270 ppm de HCN é considerada imediatamente fatal.

A concentração de cianeto no sangue superior a 1 µg/ml, em amostras de sangue retiradas post mortem de vítimas de incêndio, sugerem significativa toxicidade pelo HCN. Níveis sanguíneos de cianeto de 3 µg/ml ou maiores são considerados níveis letais de cianeto.

O CO é produzido em todos os incêndios que envolvem materiais orgânicos e é provável uma interação entre CO e HCN, fazendo com que a hipóxia ocorra pelos dois mecanismos distintos.

### 5) Materiais que produzem gases semelhantes na queima.



A Figura mostra que materiais que possuem nitrogênio na sua composição produzem HCN nas mesmas condições de queima. Materiais como roupas de lã e superfície decorativa de madeira, quando queimados, liberam mais HCN do que a espuma flexível de PU.

## 6) Conclusões

1) Nos artefatos usados pelo público, o PU está completamente reagido e é quimicamente inerte, não apresentando isocianato residual e risco à saúde. Nenhum limite de exposição foi estabelecido pela OSHA (Administração da Segurança Ocupacional e de Saúde dos EUA) ou pela ACGIH (Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais). O PU não é classificado pela OSHA como carcinogênico.

2) Sob nenhuma condição, mesmo quando é queimado ou aquecido o PU não volta a formar nem o isocianato nem o polioliol original.

3) Como todos os materiais orgânicos, os PUs queimam na presença de oxigênio e fogo. O estado físico é importante, e as espumas flexíveis de baixa densidade, com células abertas têm área superficial maior e alta permeabilidade ao ar, e assim queimarão mais facilmente.

4) Em ambiente aberto com disponibilidade de oxigênio a tendência é que ocorra a queima total dos materiais sendo formado gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e os óxidos de nitrogênio ou de enxofre, dependendo da composição química do material. Em ambiente fechado, com a diminuição do teor de oxigênio no ar devido ao seu consumo pelo fogo, outros produtos começam a ser formados como o monóxido carbono e o gás cianídrico.

5) Os estudos indicam que, num ambiente confinado as principais ameaças imediatas nas situações de fogo são: a diminuição do teor oxigênio no ar; a formação de monóxido de carbono e outras substâncias químicas orgânicas irritantes presentes na fumaça; e o calor.

6) Experimentos com vários materiais, sob condições diferentes de fogo, demonstram que em 92% dos casos, a letalidade é causada pelo monóxido de carbono, 2% por ácido clorídrico (formado na queima de materiais clorados como o PVC), e 2% por causas desconhecidas. Somente em quatro por cento de todos os casos, foi reconhecido um efeito combinado do HCN e CO como a contribuição principal. Desta forma, a toxicidade aguda, das emissões causadas pela queima das espumas de PU está tipicamente na mesma ordem da causada pelos demais materiais combustíveis.

7) O monóxido de carbono (CO) é considerado como o principal produto tóxico em incêndios. O CO, ao fixar-se à hemoglobina exerce sua ação de asfixiante químico por reduzir a capacidade da hemoglobina de transportar o oxigênio, conhecida como hipóxia, devido a sua afinidade 200 a 300 vezes maior do que a do oxigênio com a hemoglobina, vindo a formar a carboxihemoglobina (COHb). Na maioria das mortes foi relatada uma concentração de COHb no sangue superior a 50%. Uma concentração post mortem de COHb superior ou igual a 70%, após exposição aguda a CO, pode ser associada à letalidade causada por envenenamento exclusivo pelo CO.

8) A ação tóxica do HCN deve-se à sua capacidade de inibir a enzima citocromoxidase, fundamental para as células consumirem o gás oxigênio transportado pelo sangue. O íon cianeto provoca, então, a parada da respiração celular. A concentração de cianeto de sangue superior a 1 µg/ml em amostras de sangue retiradas post mortem de vítimas de incêndio sugerem significativa toxicidade pelo HCN. Níveis sanguíneos de cianeto de 3 µg/ml ou maiores são considerados níveis letais de cianeto.

9) Como os PUs, materiais que possuem nitrogênio na composição produzem ácido cianídrico (HCN) nas mesmas condições de queima, com: fibras de poliacrilonitrila (lã sintética), náilons, e borracha nitrílica (usada em mangueiras e em calçados), ABS (usado em telefones, computadores, condicionadores de ar, etc.), e mesmo as fibras protéicas como cabelo e lã.

10) A avaliação da letalidade dos gases gerados na queima de materiais obtida pela correlação da concentração de gás cianídrico (HCN) com o tempo para incapacitar uma cobaia, mostra que materiais como roupas de lã e superfície decorativa de madeira, quando queimados, liberam mais HCN do que quando da queima da espuma flexível de poliuretano.

11) O mesmo estudo também demonstra que materiais que não possuem nitrogênio na sua composição, como as fibras de poliéster e de polipropileno, e como consequência durante a queima não produzem gás cianídrico (HCN) e somente o monóxido de carbono (CO), são igualmente danosos.