



TRATAMIENTO IGNÍFUGO DE MADERAS

MARÍA LAURA TONELLO

**TESIS PRESENTADA PARA EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA**



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

2003

2003

► ESTE TRABAJO SE LLEVÓ A CABO EN EL CIDEPINT (CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO EN TECNOLOGÍA DE PINTURAS), BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. CARLOS ALBERTO GIÚDICE Y LA CO-DIRECCIÓN DEL DR. JUAN CARLOS BENÍTEZ. EL CIDEPINT ESTÁ PATROCINADO POR LA CIC (COMISIÓN DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES) Y POR EL CONICET (CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS).

► SE PRESENTA A LA CONSIDERACIÓN DE LAS AUTORIDADES DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA PARA ASPIRAR AL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN INGENIERÍA.

A g r a d e c i m i e n t o s

► *Al Dr. Carlos Alberto Giúdice por su inestimable y valiosa dirección.*

► *Al Dr. Juan Carlos Benítez por su constante apoyo y oportuno consejo.*

► *Al personal del CIDEPINT, particularmente a los integrantes del Área Pinturas Protectoras, por su colaboración en la parte experimental.*

► *A la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, en especial al personal de la Cátedra de Industrias Forestales I por su apoyo en la ejecución de ensayos sobre maderas.*

► *A la Comisión de Investigaciones Científicas y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas que hicieron posible el desarrollo de este trabajo.*

► *A mis padres, por todo lo que supieron enseñarme.*

▶ Índice

▶ CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

- 1.1 Generalidades sobre el fuego y la combustión / **7**
- 1.2 Química de la combustión / **9**
- 1.3 Aproximación a la combustión real: Límites de inflamabilidad / **15**
- 1.4 Consecuencias de la acción del fuego / **16**

▶ CAPÍTULO 2

REACCIÓN Y COMPORTAMIENTO FRENTE AL FUEGO

DE MADERA Y ACERO

- 2.1 Características de la respuesta a la reacción al fuego / **19**
- 2.2 Comportamiento de la madera / **24**
- 2.3 Estabilidad del acero y otros materiales de construcción / **30**

▶ CAPÍTULO 3

RESPUESTA AL FUEGO DE MATERIALES FORMADORES

DE PELÍCULAS DE PINTURA

- 3.1 Acción del calor sobre materiales poliméricos / **33**
- 3.2 Comportamiento frente al fuego de ligantes de pintura / **37**
- 3.3 Métodos y mecanismos de acción de los productos ignífugos / **50**

▶ CAPÍTULO 4

CLASIFICACIÓN Y MÉTODOS DE ENSAYO

- 4.1 Generalidades de los métodos de valoración / **54**
- 4.2 Clasificación de los ensayos / **57**
- 4.3 Ensayos de reacción al fuego / **61**
- 4.4 Comportamiento de las pinturas y de los sistemas de pinturas frente al fuego / **62**

	<p>► CAPÍTULO 5</p> <p>PINTURAS INTUMESCENTES</p> <p>5.1 Formulación y elaboración de pinturas intumescentes / 65</p> <p>5.2 Determinaciones de laboratorio: generalidades / 74</p> <p>5.3 Caracterización de los catalizadores / 80</p> <p>5.4 Análisis térmico de los pigmentos / 84</p> <p>5.5 Ensayo en cámara de humedad relativa 100 % / 89</p> <p>5.6 Resultados de reacción al fuego / 93</p> <p>5.7 Conclusiones / 107</p>
	<p>► CAPÍTULO 6</p> <p>PINTURAS RETARDANTES DE LLAMA</p> <p>6.1 Mecanismo de acción / 116</p> <p>6.2 Ensayos de laboratorio: generalidades / 120</p> <p>6.3 Composición de los ligantes clorados / 123</p> <p>6.4 Influencia del PVC y del nivel de trióxido de antimonio / 125</p> <p>6.5 Boratos de cinc de diferente fórmula molecular / 142</p> <p>6.6 Borato de cinc y alúmina trihidratada como pigmentos ignífugos / 158</p> <p>6.7 Pinturas retardantes de llama con propiedades anticorrosivas / 174</p>
	<p>► CONCLUSIONES FINALES / 193</p>
	<p>► REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS / 199</p>

▶ CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES SOBRE EL FUEGO Y LA COMBUSTIÓN

El fuego es una manifestación energética que acompaña constantemente a la actividad humana, por lo que debe asumirse la existencia del riesgo que esto implica. Cabe quizás aquí establecer la distinción semántica entre fuego e incendio, a menudo utilizados como sinónimos pero en realidad bien diferentes en cuanto a definición y efectos: el incendio es el accidente (efecto no deseado) producido por el fuego (causa de aquél) (1).

Por largo tiempo se creyó que resolver el misterio del fuego era conocer el enigma central del universo. El esfuerzo para el conocimiento objetivo de los fenómenos del fuego es sin embargo apenas un problema más de la historia científica. Desde Heráclito a Lavoisier, la historia de casi veinte siglos de ciencia sobre la combustión ha pasado por varios estadios (2,3).

Antoine Lavoisier comenzó en 1770 su serie de experimentos que lo llevaron a emitir la teoría actual de la combustión. Utilizando balanzas de mayor precisión y técnicas de pesada cuidadosas, descubrió que no sólo los metales, sino cualquier sustancia aumenta de peso en la combustión con tal de recoger todos los productos formados. Observó que una parte del aire en contacto con la sustancia que ardía se utilizaba en la combustión y que el aumento de peso era igual al peso de aire que desaparecía. Su conclusión fue que el aire estaba formado por lo menos por dos gases, de los cuales sólo uno intervenía en la combustión.

La combustión era simplemente una oxidación entre dos sustancias y una de éstas, el oxígeno del aire la que actuaba como oxidante; se desmorona así la creencia de que el nitrógeno participa en la combustión, y mediante su célebre experiencia puso de relieve que durante la combus-

ción no se produce destrucción de materia sino simplemente transformación.

En este estadio, Joseph Priestley le comunicó a Lavoisier el descubrimiento del oxígeno, y así al repetir y extender a varios casos las experiencias de Priestley llegó a la teoría de la combustión.

El conocimiento de la teoría físicoquímica de la combustión ha permitido el desarrollo de los productos y medios de defensa contra incendios actualmente existentes.

Si bien el fuego ha sido beneficioso para el desarrollo y civilización del hombre, también han sido devastadores sus efectos. La historia nos muestra a lo largo del tiempo las desgracias y terrores que puede provocar esta fuente de energía. En nuestro siglo, el incremento del nivel tecnológico del ambiente vital del hombre ha traído consigo un mayor acopio de materiales que por su naturaleza constituyen sistemas metaestables capaces de sufrir, a veces, la no deseada evolución a la que termodinámicamente tienden.

Los esfuerzos para disminuir la inflamabilidad de los materiales se remontan a épocas muy antiguas. Es sin embargo, durante los años 50 cuando a consecuencia de espectaculares incendios en locales de pública concurrencia y de los numerosos fallecimientos ocurridos en los mismos, se plantea por primera vez en EE.UU. una legislación sobre el control de la inflamabilidad.

A partir de los años 60 y hasta nuestros días, diversos países han ido adoptando métodos de ensayo que dan soporte a las exigencias legisladas para el control de la inflamabilidad de los materiales cuya utilización puede presentar un peligro de constituirse en focos iniciadores o propagadores de incendios.

Paralelamente, nuevos desarrollos tanto en el campo de los materiales intrínsecamente resistentes a la llama o de los tratamientos retardantes de la misma, han sido impulsados por las citadas exigencias de determinados comportamientos. Las consecuencias de ambos desarrollos son evidentes en el gran número de métodos de ensayo propuestos para evaluar la reacción al fuego de los materiales y en la puesta a punto de productos químicos ignifugantes o materiales poliméricos resistentes a la llama y al calor.

1.2 QUÍMICA DE LA COMBUSTIÓN

El proceso fundamental inherente a todo incendio es el desarrollo de reacciones químicas fuertemente exotérmicas de oxidación-reducción (1,2). Oxidante y reductor son denominados respectivamente comburente y combustible.

Para que se inicie el incendio es necesario que comburente y combustible se encuentren espacial y temporalmente en un estado energético suficiente para que el choque molecular sea efectivo, verificándose la reacción.

El combustible debe incluir por tanto sustancias que no se encuentren en su máximo estado de oxidación.

El que un material dado pueda o no aumentar su grado de oxidación dependerá de su composición química. En general cualquier material que contenga carbono o hidrógeno puede oxidarse y por tanto es combustible.

La mayor parte de las materias orgánicas sólidas, líquidas y gases inflamables contienen altos porcentajes de carbono e hidrógeno.

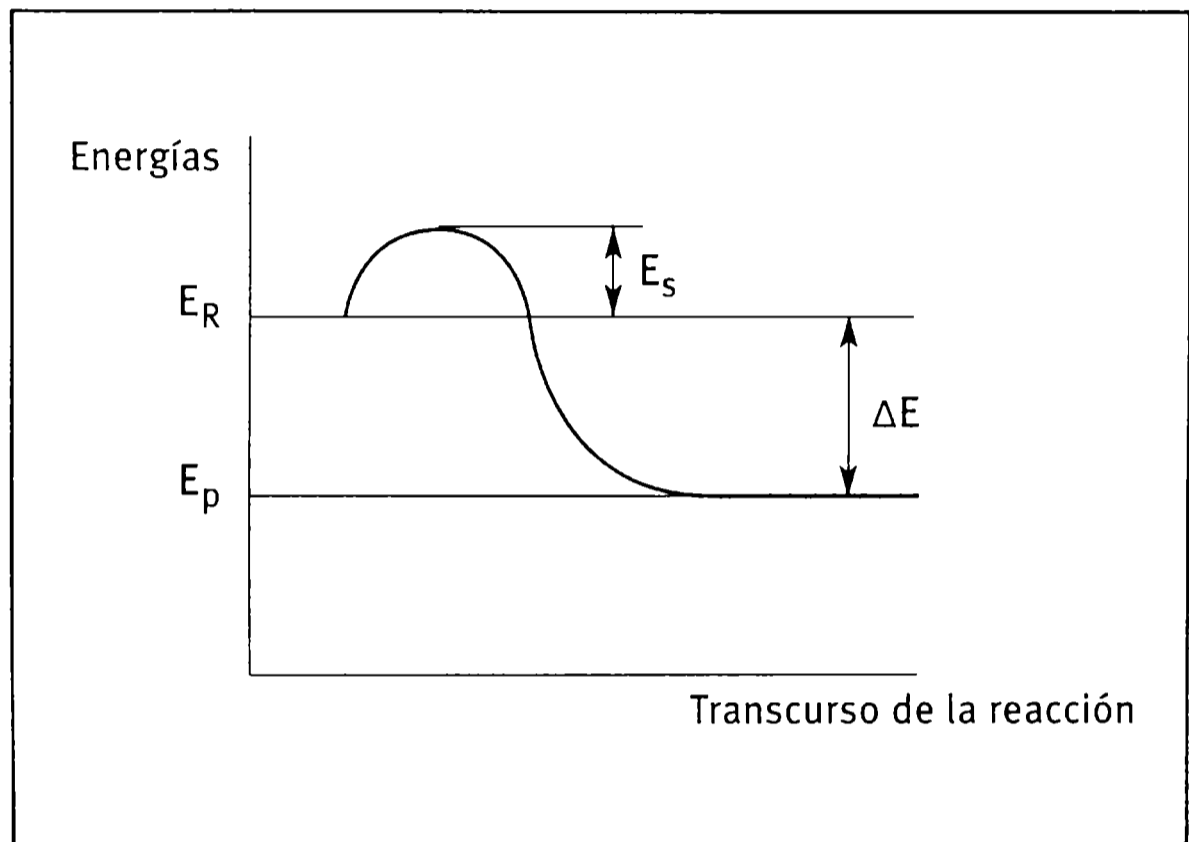
El comburente más importante es el oxígeno del aire. El aire se compone aproximadamente de la quinta parte de oxígeno y durante la combustión los restantes componentes permanecen inalterados (excepto a temperaturas muy elevadas) y acompañan a los productos de la combustión en los humos.

La energía necesaria para que combustible y comburente reaccionen se denomina energía de activación. En la Figura 1.1 se representan las energías puestas en juego en una reacción exotérmica (3-5).

De la energía desprendida en la reacción ΔE , parte es disipada al ambiente provocando los efectos térmicos derivados del incendio y el resto calienta a más productos reaccionantes aportando la energía de activación para que el proceso continúe; si esta última energía no es suficiente, el proceso se detiene y si es superior a la necesaria, se acelera. En este último caso, se verifica una reacción en cadena, es decir en etapas sucesivas (6-8).

En resumen, para que un fuego se inicie es necesario que coexistan simultáneamente en el espacio y tiempo tres factores: combustible, comburente y energía de activación; éstos han sido representados tradicionalmente en el llamado triángulo del fuego que se muestra en la Figura 1.2.

Para que el fuego se mantenga es preciso que la energía sea suficiente para sostener la reacción en cadena; la introducción de este cuarto factor da lugar al llamado tetraedro del fuego, que se representa en la Figura 1.3.



En la que:

E_R = Energía de los productos reaccionantes

E_p = Energía de los productos de la reacción

E_s = Energía de activación

$\Delta E = E_R - E_p$ = Energía desprendida en la reacción

Figura 1.1

Energía de reacción

El concepto más amplio de reacción al fuego de un material expresa la medida del grado de contribución del mismo al nacimiento y desarrollo de un incendio; ello engloba el comportamiento de aquél bajo la acción de una fuente de calor, reflejando su combustibilidad, inflamabilidad, fusión, incandescencia, etc.

Existen una multiplicidad de fases y secuencias que tienen lugar en el proceso de reacción al fuego de un material expuesto a una fuente de calor: generalmente se descompone en una mezcla de productos sólidos, líquidos y gaseosos. La composición de los mismos depende de la naturaleza química del material, de los eventuales productos adicionados y de la intensidad de la fuente de calor. Además, tales productos de descomposición pueden ser de naturaleza inflamable, en cuyo caso y en presencia del oxígeno atmosférico, conducen a una combustión con o sin llamas, en la que el calor cedido al exceder al requerido para la descomposición térmica, puede propagar la conflagración hasta la destrucción total del material o bien la traslación del incendio a otras estructuras cercanas. Asimismo, el humo y los productos gaseosos pueden ser tóxicos y además dificultar la visibilidad del entorno.

La acción del calor sobre los materiales produce efectos de naturaleza física y química distintos según el tipo de material que se afecte. Las características estructurales del mismo ejercen también una influencia en la evolución del proceso; sin embargo, el factor importante en este comportamiento es que sólo un relativamente pequeño foco calorífico es requerido para la descomposición térmica y el inicio de la combustión, en tanto que el calor cedido por el material que se quema es generalmente suficiente para mantener su combustión y causar más daño que el foco de ignición inicial. Los materiales que así se comportan se denominan inflamables, es decir, que arden bajo la acción de una fuente de calor con formación de llamas o incandescencia (2,9).

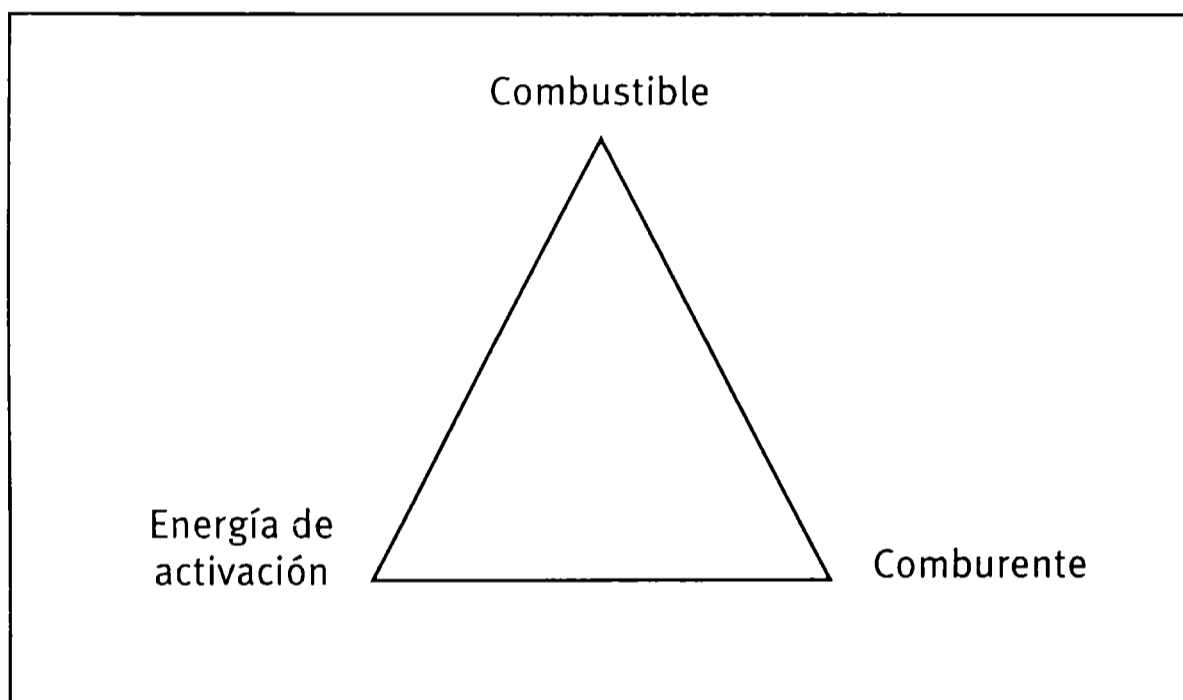


Figura 1.2
Triángulo del fuego

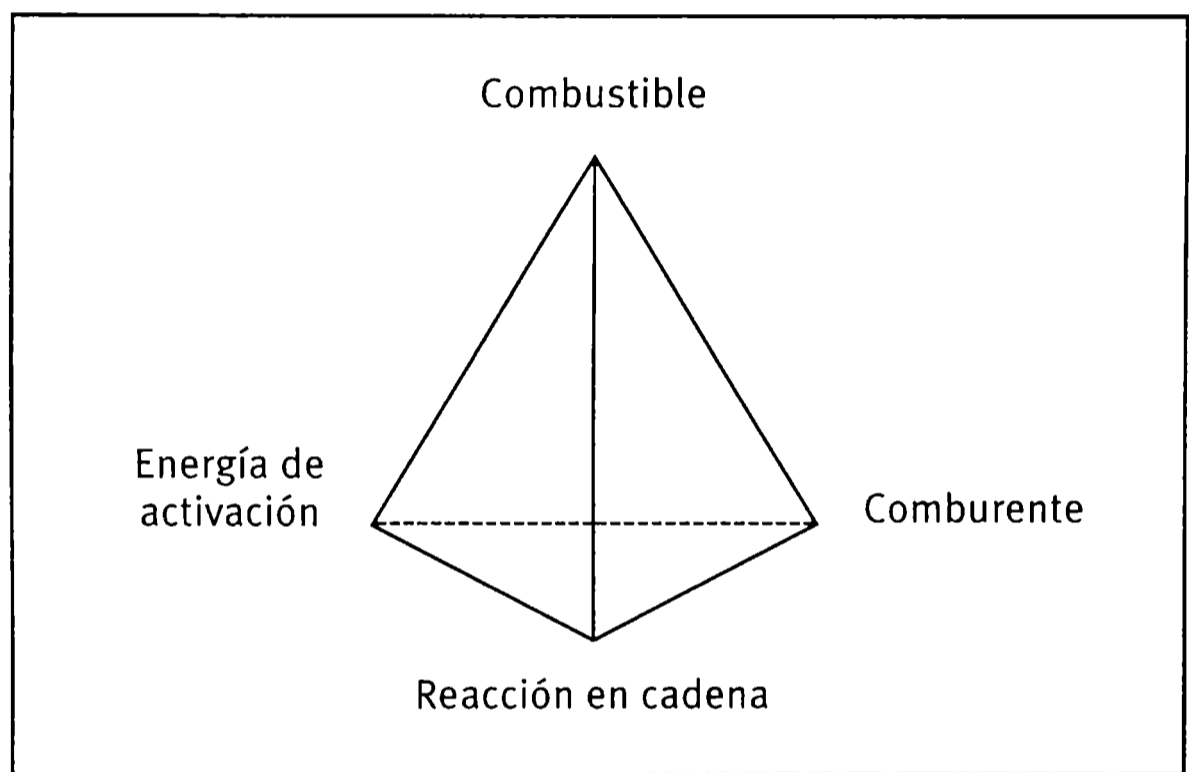


Figura 1.3
Tetraedro del fuego

1.3 APROXIMACIÓN A LA COMBUSTIÓN REAL: LÍMITES DE INFLAMABILIDAD

Para que se produzca la reacción de combustión deben entrar en contacto las moléculas de combustible y de comburente de una forma individualizada, independientemente de la naturaleza del combustible (sólido, líquido o gas). Por lo tanto la reacción se inicia en fase gaseosa debiéndose, en el caso de sólidos y líquidos, aplicar suficiente energía térmica para vaporizar el combustible.

No obstante no todas las mezclas combustible-aire son susceptibles de entrar en combustión. Para que sea posible la combustión debe existir una concentración de combustible suficiente en la atmósfera oxidante dada.

A la más pobre de estas concentraciones se le denomina límite inferior de inflamabilidad (LII) y a la más rica, límite superior de inflamabilidad (LSI) (10-13). Los límites de inflamabilidad se expresan en porcentaje en volumen de combustible en su mezcla con el aire.

Las concentraciones comprendidas entre ambos límites están incluidas en el llamado rango de inflamabilidad y son todas capaces de entrar en combustión. Por debajo de LII y por encima de LSI la mezcla es, respectivamente, demasiado pobre en combustible y en oxígeno para arder.

La Tabla 1.2 muestra los LII y LSI de varias sustancias combustibles. Ambos límites se determinan para condiciones ambientales normales de presión y temperatura, no viéndose afectados sin embargo en forma sensible por pequeños cambios de esta última. Si la temperatura de la mezcla aumenta, el rango de inflamabilidad se amplía. La disminución de la temperatura puede conducir a que una mezcla anteriormente inflamable

deje de serlo, al situarse por encima o por debajo de sus límites de inflamabilidad para condiciones ambientales fijas.

Tabla 1.1

Límite superior e inferior de inflamabilidad

	LI	LSI
Alcohol etílico	3,3	19,0
Propano	2,2	9,5
Tolueno	1,2	7,1

Nota: Los valores se expresan en volumen porcentual en el aire.

1.4 CONSECUENCIAS DE LA ACCIÓN DEL FUEGO

La verdadera magnitud del problema del incendio resulta notable cuando se manejan cifras sobre las pérdidas materiales y humanas que se producen año tras año: las económicas en países industrializados alcanzan el 0,25 % del Producto Bruto Interno mientras que las muertes causadas por el fuego es solamente superada por las originadas en accidentes automovilísticos (14).

El 25 % de las muertes provocadas por el fuego se debe a que las personas permanecen atrapadas en los edificios (15): la mayoría de las víctimas son menores de 15 o mayores de 65 años. No solamente en las construcciones civiles el fuego genera importantes problemas, ya que en barcos, estructuras costa afuera, plantas petroquímicas, etc. también alcanzan significación. El empleo de maderas no tratadas y de pinturas convencionales hacen posible la propagación del fuego.

También se producen importantes pérdidas indirectas de difícil eva-

luación tales como disminución de ingresos por la interrupción total o parcial de la actividad de una empresa, pérdidas de clientes, diferencias sustanciales en el costo de sustitución de equipos, etc. Se estima que cada cinco empresas que han tenido un incendio importante, cuatro de ellas desaparecen dentro de los tres años siguientes de ocurrido el siniestro.

En resumen, los problemas originados por el fuego y la necesidad de prevenirlos mediante la utilización de los diversos métodos de protección existentes involucran prácticamente a todas las industrias y organizaciones productoras de bienes y servicios.

Reducir las pérdidas ocasionadas por el fuego es un objetivo de alto impacto en la economía de cualquier país; además, se debe incluir el aspecto social al reducir los peligros de accidentes a nivel industrial o al mejorar las condiciones de seguridad en construcciones civiles y militares.

Es importante mencionar también que desde hace algunos años en los países desarrollados las compañías de seguro han encontrado que el camino para hacer frente a esta situación es por medio de la prevención, y el empleo de materiales retardantes del fuego ocupa un lugar importante en ese tema.

Además, la concientización que la magnitud del problema presenta ha conducido a legislaciones severas en esta materia que a su vez han obligado y obligan permanentemente al desarrollo de nuevos productos.

► CAPÍTULO 2

REACCIÓN Y COMPORTAMIENTO FRENTE AL FUEGO DE MADERA Y ACERO

2.1 CARACTERÍSTICAS DE LA RESPUESTA A LA REACCIÓN AL FUEGO

Se ha mencionado en el capítulo anterior que para que se produzca fuego es necesaria la presencia de dos elementos: el comburente y el combustible. Denominándose comburente al que da lugar a la combustión de un material denominado **combustible**, con el que se combina; el oxígeno del aire posee tal característica (1-3).

Un material se denomina **incombustible** cuando no sufre ninguna descomposición al ser expuesto a una fuente de calor; es decir, que no se combina con el oxígeno del aire para dar lugar a una reacción exotérmica y/o emitir gases inflamables.

Se dice que hay combustión cuando una reacción exotérmica de oxidación nace y se desarrolla entre un comburente y un combustible. Ya que un comburente y un combustible generalmente no reaccionan entre ellos a temperatura normal, es necesario provocar el inicio de la combustión por un aumento local de la temperatura del combustible en presencia del comburente. A este aumento local de la temperatura por una fuente de calor exterior se la denomina **encendido**; el inicio de una combustión por lo tanto es en general endotérmico.

Desde el punto de vista químico, la combustión es una reacción de oxidación que puede subdividirse en cuatro clases según la velocidad de reacción entre el comburente y el combustible (16):

- Si la velocidad de reacción es muy elevada, se denomina **explosión**.
- Si la combustión se produce con una notable elevación de la temperatura y una emisión de luz visible se denomina **combustión viva**.

- Cuando la combustión se produce con una elevación poco importante de la temperatura y sin emisión de luz visible, se llama **combustión lenta**.
- Finalmente, se habla de **oxidación** más que de combustión cuando ésta se produce tan lentamente que no acarrea ninguna elevación de temperatura y por consiguiente, ninguna emisión de luz visible.

La **combustibilidad** de un material indica, en condiciones de experimentación bien definidas, el tipo de combustión del mismo que puede ser una explosión, una combustión viva o lenta, o bien una oxidación.

En el lenguaje vulgar, cuando un material está en combustión, se dice generalmente que **arde** o es **consumido por el fuego**. Se habla igualmente de materia calcinada o carbonizada; se considera que una materia está **calcinada** cuando ha sido reducida a cenizas (residuo mineral pulverulento resultado de una combustión) después de que todos los materiales volátiles o todos los subproductos componentes de este material han sido oxidados por la combustión.

Un material se dice que está **carbonizado** cuando después de la combustión subsiste un residuo carbonoso negro exento de productos volátiles inflamables, pero eventualmente encerrando aún subproductos no oxidados completamente por la combustión. La combustión incompleta de este residuo carbonoso se denomina **incandescencia** o combustión sin llama pero con emisión de luz visible.

Las llamas aparecen cuando un gas combustible en presencia de un comburente está en combustión. Un material se denomina **inflamable** cuando arde bajo la acción de una fuente de calor con formación de llamas o incandescencia; por el contrario, se denomina **no inflamable**

cuando toda la inflamación o incandescencia se detiene al alejar la fuente de calor.

Un material es **difícilmente inflamable** o **autoextinguible** cuando resiste durante un tiempo antes de inflamarse, o no mantiene las llamas o la incandescencia más que un corto lapso de tiempo después de la supresión de la fuente de calor.

Un material se llama **fusible** cuando bajo la acción de una fuente de calor se reblandece o cambia de forma, por fusión o descomposición con eventual formación de gotas.

Un **tratamiento ignífugo** o una ignifugación tiende a volver difícilmente inflamable a un material. Una adecuada ignifugación consiste en hacer el material resistente a la inflamación y a la incandescencia; el producto utilizado se lo denomina **ignífugo**.

Finalmente, se denomina **reacción al fuego** de un material al comportamiento global del mismo bajo la acción de una fuente de calor, englobando los conceptos descritos anteriormente: combustibilidad, inflamabilidad, incandescencia, etc., distinguiéndose de **resistencia al fuego** que es el tiempo en que un elemento, sometido a los efectos de una conflagración tipo, conserva su total integridad, es decir que puede continuar ejerciendo su función.

De una manera general, la reacción al fuego de un material es la medida del grado de contribución del mismo la velocidad de desarrollo y extensión de un incendio y también a la facilidad de su extinción.

Sin embargo, el comportamiento global de un material bajo la acción de una fuente de calor no es completo sino se considera también el desarrollo de humos y la toxicidad de los productos de combustión.

El **humo** está compuesto por productos gaseosos que generan las materias orgánicas en combustión y partículas sólidas y líquidas en suspensión, siendo un producto de combustión incompleta generado durante la misma, con o sin llamas; sin embargo, la forma de generación y la naturaleza de las partículas tienen gran variación en ambos casos (17).

En la combustión sin llamas, la composición del humo es análoga a la de una degradación química y de una gasificación de cadenas carbonadas a alta temperatura; las fracciones de pesos moleculares elevados condensan en el aire frío y forman un aerosol de pequeñas gotas de alquitrán y de líquidos con un punto de ebullición relativamente elevado.

Los humos desprendidos en una combustión con llamas contienen únicamente partículas sólidas; la mayoría de estas partículas se forman en la fase gaseosa como continuación de una combustión incompleta.

Los combustibles líquidos o gaseosos pueden igualmente formar hollín en cantidades que dependen de su composición química.

Es evidente que la producción de humos en un incendio real es un fenómeno dinámico en el que la aireación, la velocidad de propagación del fuego y la carga térmica presenta una fuerte interacción.

La **toxicidad** de los productos y gases de combustión se define como el efecto pernicioso de éstos en un sistema biológico, pudiendo manifestarse a corto o largo término (15). La toxicidad indirecta de los gases de combustión representa la ausencia o la presencia en cantidades insuficientes de elementos esenciales para las funciones vitales mientras que la toxicidad directa determina la presencia de ciertos elementos que en cantidades suficientes, impiden igualmente las funciones humanas vitales (18).

Junto a la intoxicación, los humos y gases desprendidos en la combustión presentan otros efectos perniciosos como la asfixia provocada por la insuficiencia de oxígeno y la difícil visibilidad que obstaculiza la evacuación y la extinción del incendio (19-22).

En la Tabla 2.1 se muestran los niveles de dosis letales (LED) y de detección del olor (ODL) de los cuatro gases más comunes.

Tabla 2.1
Toxicidad de los gases de la combustión

Gas de la combustión	Animal	LED* ppm mínimo	ODL** ppm	PC*** ppm
Monóxido de carbono ^a	Rata	138000	—	7450
Monóxido de carbono ^b	Laucha	90000	—	7450
Acroleína ^c	Mono	2500-5000	0,16	98
Cianuro de hidrógeno ^d	Rata	4800	0,58	9
Cloruro de hidrógeno ^e	Rata	112000-169000	0,77	280
Cloruro de hidrógeno ^f	Mono	150000	0,77	280
Cloruro de hidrógeno ^g	Laucha	38250	0,77	280

* LED, nivel de dosis letal

** ODL, nivel de detección de olor

*** PC, pico de concentración de cloruro de hidrógeno

- a. 30 minutos de exposición, decesos por exposición
- b. 30 minutos de exposición, decesos por exposición
- c. 5 minutos de exposición, decesos post exposición
- d. 30 minutos de exposición, decesos por exposición
- e. 30-60 minutos de exposición, decesos post exposición
- f. 5-15 minutos de exposición, sin decesos
- g. 15 minutos de exposición, incapacidad y deceso

2.2 COMPORTAMIENTO DE LA MADERA

Entre las objeciones que suelen aplicarse al uso de la madera en la vivienda, siempre aparece su carácter de material combustible frente a la acción del fuego y a su vulnerabilidad en los casos de incendio. Sin embargo tal objeción no responde a una realidad absoluta sino que debe relacionarse con una serie de factores y situaciones que reducen la gravitación técnica y económica de la combustibilidad que acusan los materiales leñosos.

La madera y sus subproductos son materiales de amplio uso en la construcción y a pesar de ser altamente combustibles, debido a su composición química en cadenas de carbono e hidrógeno, presentan una considerable resistencia al fuego dependiendo del diseño y los detalles constructivos.

La excelente resistencia a la penetración del fuego que presenta la madera es debido a su baja conductividad térmica y a su capacidad de formar una capa carbonizada superficial, lo cual permite mantener sus propiedades físicas y mecánicas por mayor tiempo que las estructuras de metal o cemento. No obstante, como la madera y subproductos son utilizados para revestimientos de interiores, contribuyen a la propagación del fuego.

La madera está compuesta por un 50% de celulosa, 25 a 35% de lignina y 15 a 25% de hemicelulosa, dependiendo de las diversas especies vegetales. La descomposición de estos componentes se produce de maneras diferentes en cada uno de ellos.

El valor calórico total de la madera, lo mismo que la inflamabilidad son conceptos que dependen de la especie de que se trate. Así, la máxima velocidad de combustión decrece hiperbólicamente con el aumento

de la densidad de la madera, mientras que el tiempo de ignición aumenta en forma parabólica. Hasta un cierto límite, la temperatura máxima observada también aumenta con la densidad.

Es necesario definir algunos términos relacionados con el proceso de combustión de la madera, así la **ignición** se refiere al inicio de la combustión, evidenciándose ésta por la presencia de incandescencia o llama. La ignición puede producirse en forma inducida o espontánea (autoignición). Se define **punto de ignición** como la temperatura a la cual las reacciones de pirólisis y oxidación se vuelven exotérmicas.

Una vez producido el encendido de la madera se habla de inflamado y ardido. Se llama **inflamado** al comienzo de la ignición y combustión de los gases desprendidos, acompañado con la desintegración de la masa leñosa y la formación de carbón. Se define como **ardido** cuando comienza la combustión de las partes sólidas (carbón), resultando la formación de brasas y la etapa posterior de transformación en cenizas.

El inflamado es el factor de mayor incidencia en el rápido desarrollo del fuego. El ardido ayuda a la continuidad del inflamado y es el principal responsable de la reaparición del fuego cuando se ha considerado extinguido un incendio.

La **velocidad de carbonización** de la madera es más elevada al comienzo de la exposición al fuego, debido a la inexistencia de barreras limitantes. Al producirse la capa de madera carbonizada superficialmente, la velocidad disminuye por el efecto protector de la capa carbonosa que reduce la trasmisión del calor.

Esto hace que la resistencia a la difusión del fuego sea alta, permitiendo combatir el fuego al mantenerse en pie las estructuras, así como desalojar el edificio.

Son varios los factores que inciden en el proceso de carbonización, entre ellos: especie forestal; relación superficie-volumen; porcentaje de humedad; defectos presentes (nudos, grietas, rajaduras); grados de exposición; aporte de aire.

Aparentemente la relación superficie-volumen de cuerpos combustibles es crítica para su inflamabilidad. Cuanto mayor es la relación, mayor es la facilidad de ignición como también la propagación de las llamas (23-24).

El avance de la combustión desde el exterior hacia el interior de una sección en un material dado se denomina **penetración del fuego**. Debido a la formación superficial de carbón este valor disminuye tornándose así más lento el avance del quemado. De esta forma, la sección transversal central de una pieza de madera afectada por el fuego sigue aportando resistencia al elemento constructivo.

De acuerdo a estos condicionantes, las maderas densas (menor aporte de aire), de secciones grandes, con mayor porcentaje de humedad y sin defectos de estructura, tendrán mejor comportamiento frente a la acción del fuego.

Un aspecto importante relacionado con la propagación del fuego en un edificio es la llamada “carga de fuego”, que muchas veces es independiente de la estructura maderil, y que está conformada fundamentalmente por plásticos, alfombras, cortinas, muebles, libros, pinturas, ropas, etc.

La combustión de un material celulósico se produce luego de cumplir una serie de etapas (5):

- a. Etapa inicial. Procesos térmicos y químicos simultáneos.
- b. Etapa intermedia. Procesos de descomposición.
- c. Etapa final. Ignición y combustión.

a. Etapa inicial

Cuando una fuente externa aporta calor, el material sufre un aumento de temperatura gradual el cual depende de la velocidad de transferencia de calor desde la fuente de energía, de las propiedades físicas del material tal como su humedad de equilibrio, su conductividad térmica, calor específico y también del espesor. A su vez se producen reacciones químicas que liberan calor suplementando al de la fuente externa.

Por otra parte, existen pérdidas de calor por conducción, convección y radiación. En un momento dado las reacciones químicas ocurren lo suficientemente rápido, tal que la generación de calor excede las pérdidas del mismo. Este estado se alcanza cuando la temperatura del material aumenta más que lo esperado por el aporte de calor externo solamente. Es éste el momento en el cual los materiales celulósicos pueden generar compuestos volátiles y gases que forman una mezcla combustible con el aire.

b. Etapa intermedia

Como resultado de los procesos térmicos y químicos, la temperatura del material aumenta hasta el punto en el que éste comienza a desintegrarse. Este proceso de descomposición térmica, también llamado pirólisis, ocurre en forma compleja.

El fenómeno de pirólisis implica una conversión de la fase sólida a la fase gaseosa, y es en este proceso que se producen numerosos compuestos dependiendo su formación y liberación de la velocidad de las reacciones.

A bajas velocidades se producen pocos cambios hasta que la temperatura excede los 100 °C. Con calentamientos lentos puede observarse:

- a 100 °C: pérdida de humedad
- entre 105 - 200 °C: pérdida del agua de constitución, carbonización, lenta pérdida de peso y formación de compuestos volátiles incombustibles.

- entre 200 - 280 °C: formación de CO₂, vapor de agua, ácido acético.
- Entre 280 - 500 °C: rápida descomposición en presencia de oxígeno, reacciones exotérmicas, formación de CO₂, H₂, CH₄, ácido acético, ácido fórmico, etanol, aldehídos, cetonas y alquitranes.

Cuando los materiales celulósicos son expuestos a temperaturas muy altas éstos se volatilizan. Esta descomposición rápida se conoce como “flash pirólisis”.

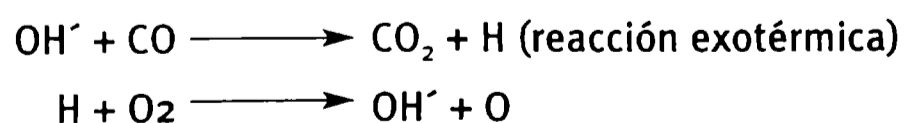
El CO₂ y el H₂O son los principales gases no combustibles generados durante la pirólisis. La evolución de los gases es de significativa importancia, ya que tienden a retardar la combustión por diversos mecanismos, a saber: previenen la mezcla de productos inflamables con oxígeno, disipan calor por convección, enfrían el material debido al calor latente de vaporización del agua y diluyen la mezcla combustible por debajo del límite de inflamabilidad.

La formación de carbón contribuye a retardar la combustión, ya que disminuye la difusión de compuestos combustibles desde el material en descomposición hacia el aire, aísla las capas interiores del calor producido por la pirólisis y previene la desintegración estructural.

c. Etapa final

Los procesos de pirólisis llevan a la formación de mezclas gaseosas combustibles. Con la presencia de suficiente cantidad de oxígeno o aire estos productos entran fácilmente en combustión.

Se cree que en la zona de combustión se produce la siguiente reacción:



El radical oxhidrilo es el eslabón más importante en la cadena de las reacciones de combustión y a menos que sea posible su consumo total o su inactivación la llama continuará propagando.

► Ignifugación de maderas

La protección de los materiales leñosos frente a la acción del fuego está limitada a un efecto retardante, ya que ninguna sustancia química puede transformar a la madera en material incombustible dentro de los márgenes de un tratamiento económico.

Las experiencias e investigaciones efectuadas sobre el poder retardante de productos químicos indican que existe una amplia gama de sustancias que acreditan acción positiva sobre la demora en la propagación del fuego y la permanencia de la combustión y de la brasa.

La acción de los retardantes reduce en el tiempo la pérdida de peso que sufre la madera por carbonización de la masa leñosa, al mismo tiempo que puede limitar la tendencia a la permanencia de la llama y/o brasa que aparece en la madera encendida.

En consecuencia, el tratamiento con retardantes del fuego tiene por objeto prevenir pequeños focos de incendio y prolongar el comienzo de la ignición de ella, dando tiempo a tomar las medidas necesarias para evitar la propagación del fuego.

La reducción de la combustibilidad de la madera puede conseguirse por impregnación de la misma con agentes que interaccionen con la celulosa durante la pirólisis, o bien por recubrimiento con sustancias capaces de formar una película intumescente.

Básicamente, existen cuatro tipos de tratamientos, que son:

- Tratamientos superficiales:
 - Sales retardantes del fuego
 - Pinturas, barnices y otros recubrimientos (25-27)
- Inmersión

- Impregnación
- Incorporación

2.3 ESTABILIDAD DEL ACERO Y OTROS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Es importante resaltar que no existe material que pueda resistir indefinidamente la acción del fuego sin sufrir deterioro. El hierro y metales en general, que son considerados totalmente inmunes al fuego, han demostrado en muchos casos que en incendios mantenidos cierto tiempo han perdido sus resistencias, doblándose y empujando las paredes, provocando su caída prematura. El hormigón se desintegra bajo los efectos del calor, así como también los ladrillos y la piedra.

A continuación se señalan algunos valores límites de resistencia a la acción del fuego, que marcan diferencias en la estabilidad de algunos materiales de construcción:

- El acero pierde su resistencia conforme su temperatura se eleva; así, de 250 °C a 550 °C pierde poco más del 50 % de su resistencia original y a los 750 °C pierde más del 90 %.
- Las aleaciones de aluminio empiezan a perder su resistencia a los 200 °C, a los 300 °C han perdido el 50 %, fundiéndose a los 600 °C.
- El hierro pierde la mitad de su resistencia a los 500 °C.
- El hormigón falla a la temperatura de 500 °C.
- La madera aumenta su resistencia conforme aumenta su temperatura, pero llega a perderla cuando se carboniza. La madera sin tratar comienza a arder a los 300 °C (28).

Al incendiarse un edificio la temperatura varía entre los 700 °C y 900 °C.

En cuestión de minutos todos los materiales metálicos pierden su resistencia y se destruyen, mientras que en el mismo período de tiempo las estructuras de madera se mantienen en pie (29).

Por otro lado, la madera tratada contra el fuego no despide tanto humo y los gases no son tóxicos ni combustibles. Las pérdidas en casos de siniestros son siempre menores que en las construcciones con hierro y otros metales y, una vez que se ha eliminado el origen del incendio, la madera no continúa quemándose (30).

► CAPÍTULO 3

**RESPUESTA AL FUEGO
DE MATERIALES
FORMADORES
DE PELÍCULAS
DE PINTURA**

3.1 ACCIÓN DEL CALOR SOBRE MATERIALES POLIMÉRICOS

Se denominan **materiales poliméricos** a los constituidos por sustancias macromoleculares de tipo orgánico de origen natural, artificial o sintético, formadas por unión de unidades moleculares elementales denominadas monómeros y que encuentran aplicación en múltiples formas de presentación. Materiales poliméricos de diferente tipo y naturaleza química se emplean en pinturas como material formador de película (ligante).

Los polímeros sintéticos de acuerdo con su comportamiento a la fusión (31), se pueden clasificar en:

- **Termoplásticos**, caracterizados por su estructura lineal o poco ramificada que por acción del calor reblandecen de forma reversible, solidificándose de nuevo al enfriar, pudiendo ser fundidos y procesados en estado de fusión por moldeo, laminado o extrusión, sin que se produzca alteración de sus propiedades.
- **Termorígidos o termoestables**, caracterizados por su estructura formada por macromoléculas reticuladas; por acción del calor se endurecen de forma irreversible y su fusión va acompañada de procesos químicos.

Al primer grupo pertenecen entre otros las olefinas, los derivados de la celulosa, las poliamidas y polímeros aromáticos como los policarbonatos, poliimidias, etc.; en el segundo grupo se encuentran entre los más utilizados los poliuretanos, los derivados aminos, como la melamina-formaldehído y urea-formaldehído, los epoxi, etc.

Por acción del calor, prolongada o intensa, las macromoléculas de

los polímeros orgánicos pueden degradarse total o parcialmente según su constitución, produciendo efectos de tipo físico y químico.

En la Tabla 3.1 se muestra que en los materiales termoplásticos las modificaciones físicas son función de la temperatura de transición vítrea T_g y de la temperatura de fusión T_m mientras que en las transformaciones de naturaleza química dependen de la temperatura de descomposición térmica (pirólisis) T_p y de la temperatura de combustión (oxidación) T_c .

Tabla 3.1
Temperaturas que influyen en la acción del calor
sobre un material polimérico.

CALOR + MATERIAL POLIMÉRICO	Cambios físicos	T_g , temp. de descomposición vítrea
		T_m , temp. de fusión
	Cambios químicos	T_p , temp. de descomposición térmica
		T_c , temp. de combustión

La presencia, orden y magnitud de las transiciones térmicas T_g , T_m , T_p y T_c proporcionan una primera aproximación a la determinación de la reacción de un material polimérico a la acción del calor o de las llamas (32).

En la Tabla 3.2 se exponen los valores de tales temperaturas para algunos de los materiales poliméricos utilizados en pinturas (33).

Tabla 3.2

Temperaturas características de diversos polímeros.

	T _g (°C)	T _m (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	Termo-plástico
Acrílico puro	100	220	290	450	Sí
Polipropileno	-20	165	469	550	Sí
Policloruro de vinilo	80	180	180	450	Sí
Cloruro de polivinilideno	-17	180-210	220	532	Sí
Politetrafluoretileno	126	327	400	560	Sí
Acrílico oxidado	--	--	640	--	No

Tales características térmicas vienen determinadas, como en general todas las propiedades físicas, por su estructura y composición.

La forma y disposición de las macromoléculas (estructura amorfa o cristalina parcial) y la movilidad de las moléculas y segmentos moleculares (movimientos macro y microbrowniano) influyen decisivamente en las propiedades térmicas del polímero.

En los materiales no termoplásticos, cuyas propiedades físicas no cambian significativamente a altas temperaturas, T_p y/o $T_c < T_g$ y/o T_m , mientras que en las termoplásticas T_g y/o $T_m < T_p$ y/o T_c .

En el caso de los polímeros sintéticos, cuando una materia plástica entra en contacto con un foco calorífico, al aumentar la temperatura de la misma se desprenden hidrocarburos combustibles volátiles; la inflamación de éstos, por reacción exotérmica en cadena de tales combusti-

bles con radicales libres y el oxígeno, provoca llamas que alcanzan rápidamente temperaturas del orden de 1500 a 3000 °C, con elevadas concentraciones de radicales libres reactivos (metil, etil, hidroxilo, etc.) (34).

Para que la combustión se mantenga es preciso que los gases combustibles sean desprendidos a una velocidad superior o igual a la velocidad de propagación de la llama; con la mayoría de los materiales poliméricos ocurre tal situación: polietileno, poliestireno, poliéster, etc.; son excepción los policarbonatos, el policloruro de vinilo, etc., que desprenden gases que no permiten mantener la combustión.

El material en ignición es alterado en sus características físicas y químicas; si es termoplástico funde y en algunos casos proyecta gotas que pueden ser inflamables y susceptibles de propagar el fuego; si es termoplástico puede deformarse pero en general sin separación de materia.

En la Tabla 3.3 se indican, para algunos materiales poliméricos sintéticos, los productos de descomposición gaseosa producidos por pirólisis a 500-800 °C.

El porcentaje de cada producto de descomposición es función de la temperatura a que ésta tiene lugar; en numerosos estudios realizados con diferentes técnicas de análisis, se determinan dichas composiciones ofreciendo gran variedad de resultados.

La composición de tales productos de combustión y el mecanismo de descomposición del polímero son indicativos de las características de actuación que deben reunir los productos ignífugantes que modifiquen su reacción al fuego.

Tabla 3.3

Productos de descomposición gaseosa

Material	Productos de descomposición
Poliamida	Dióxido de carbono, agua, ciclopentanona, benceno, propileno, etileno, butano, buteno, etc.
Polipropileno	Pentano, penteno, hexeno, butano, propileno, ácido etilénico, etc.
Acrílico	Alcoholes, hidrocarburos, cianuro de hidrógeno, cetonas, etc.
Policloruro de vinilo y cloruro de polivinilideno	Cloruro de hidrógeno, hidrocarburos, etc.

3.2 COMPORTAMIENTO FRENTE AL FUEGO DE LIGANTES DE PINTURA

El proceso completo de descomposición térmica, combustión y propagación del fuego puede ser descrito considerando tres estadios (5): a micro-escala o comportamiento de una molécula de polímero; a macro-escala, discutiendo el comportamiento de una unidad de masa del material; o a gran escala, analizando la reacción de un sistema completo como una habitación o una estructura (35).

► Proceso de combustión a micro-escala

El comportamiento de una molécula de polímero cuando se incre-

menta su temperatura, puede ser dividido a su vez en cinco estadios (5):

a. Calentamiento

Cuando el calor de una fuente externa se aplica al polímero aumenta progresivamente la temperatura de éste, provocando pequeños cambios en sus propiedades físicas.

b. Transición

A una temperatura denominada de transición vítrea, el polímero pasa de ser un material relativamente duro y frágil a un estado viscoso y elástico, con un rápido cambio de sus propiedades mecánicas, decreciendo su capacidad resistente al sobrepasar esta temperatura (36).

c. Degradación

La temperatura de degradación es generalmente la que provoca la rotura del enlace menos estable térmicamente; aquélla puede producirse en dos formas: degradación térmica en ausencia de oxígeno o degradación termo-oxidativa influida por ambos, es decir calor y oxígeno (37).

Las características del polímero que son importantes en este estadio son:

- Temperatura de descomposición del enlace menos estable térmicamente
- Proporción de dichos enlaces en el polímero
- Calor latente de descomposición de tales uniones

La descomposición endotérmica absorbe calor y retarda el aumento de temperatura, mientras que en la descomposición exotérmica se desprende calor y se acelera el aumento de temperatura.

d. Descomposición

Los estadios de degradación y descomposición son simultáneos cuando el polímero contiene una variedad de enlaces con un espectro de

temperaturas de descomposición casi continuo; en caso contrario, cuando la temperatura de descomposición de los enlaces más débiles térmicamente es significativamente más baja que la mayoría de enlaces del polímero, ambos estadios son diferenciados.

Los productos de descomposición dependen de la composición química del polímero, nivel de temperatura, promedio de crecimiento de la misma, endotermia o exotermia de la descomposición y evolución de productos volátiles. En cualquier caso, la descomposición de un polímero produce dos tipos de materiales: un residuo de la cadena del polímero que mantiene algo de integridad estructural, y fragmentos de polímero que son muy vulnerables a la oxidación; el acceso de oxígeno al residuo carbonoso calentado puede producir un encendido del carbón, pero la combustión con llamas generalmente ocurre en la fase gaseosa, cerca del residuo del polímero, involucrando materiales sólidos finamente divididos y productos gaseosos (38).

El estadio de descomposición es afectado significativamente por las siguientes características del polímero:

- Temperatura de descomposición de la mayoría de los enlaces del polímero.
- Calor latente de descomposición de tales enlaces; si la descomposición es endotérmica, el calor debe ser proporcionado por una fuente externa para mantener el proceso, si aquélla es exotérmica, se mantiene por sí sola.
- Comportamiento en la descomposición o forma en que se descompone el polímero, incluyendo el porcentaje relativo de fragmentos combustibles o incombustibles.

e. Oxidación

A temperaturas suficientemente elevadas y en presencia de suficien-

te oxígeno, la oxidación de los fragmentos de polímero ocurre rápidamente, desprendiendo calor y formando llamas en la fase gaseosa y a veces incandescencia en el residuo sólido.

► **Proceso de combustión a macro-escala**

Los cinco estadios que pueden considerarse en un proceso de combustión a macro-escala, es decir, en una unidad individual de masa de un material polimérico, se esquematizan en la Figura 3.1 (5).

a. Calentamiento

Cuando una fuente externa de calor actúa sobre el material polimérico se produce un progresivo aumento de su temperatura; dicha fuente de calor puede ser por exposición directa a una llama (radiación o convección), por transferencia de calor desde gases calientes (conducción y convección) o por una masa sólida caliente (conducción).

El promedio de aumento de la temperatura es función del flujo de calor aplicado, de la diferencia de temperaturas y de las siguientes características del material (23):

- Calor específico o cantidad de calor necesario para aumentar la temperatura de la unidad de masa por unidad de temperatura. Los materiales con elevado calor específico aumentan más lentamente de temperatura que los de bajo calor específico.
- Conductividad térmica o medida con que el calor fluye a través de un espesor dado de material, bajo una temperatura diferencial determinada. Una conductividad térmica elevada significa que el calor es transferido a la unidad de masa adyacente más rápidamente que en el caso de materiales de baja conductividad térmica.
- Calor latente de fusión, vaporización u otros cambios que pueden ocurrir al material durante el proceso de calentamiento.

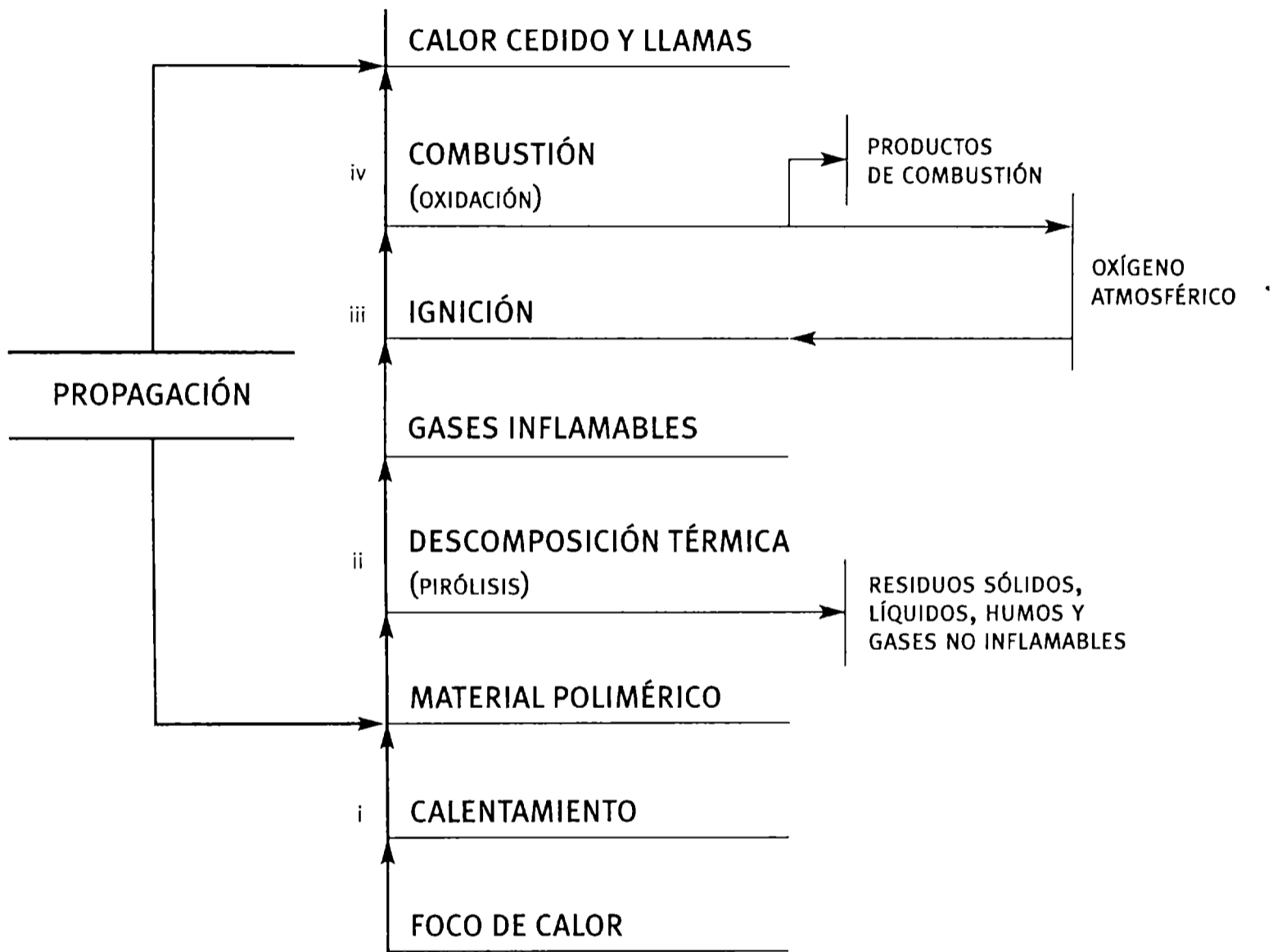


Figura 3.1
Combustión a macro-escala

b. Descomposición

El material alcanza su temperatura de descomposición y genera uno o algunos de los siguientes tipos de productos:

- Gases combustibles o gases que arden en presencia de aire. Este grupo incluye metano, etano, formaldehído, acetona y monóxido de carbono.
- Gases no combustibles o gases que normalmente no arden en presencia de aire; entre éstos se encuentran el dióxido de carbono, cloruro y bromuro de hidrógeno, etc.
- Líquidos, normalmente polímeros descompuestos.
- Sólidos, en forma de residuos carbonosos o carbón.
- Partículas sólidas o fragmentos de polímero, en forma de humo.

El estadio de descomposición es significativamente afectado por las siguientes características del polímero:

- Temperatura de descomposición o temperatura más baja en la que ocurre la descomposición; si la temperatura de la unidad de masa no alcanza este nivel, la descomposición no ocurre y el proceso finaliza antes de que ocurra la ignición.
- Calor latente de descomposición o calor absorbido o desprendido durante la misma. Si la descomposición es exotérmica, el calor desprendido incrementa el aumento de temperatura, mientras que si aquélla es endotérmica se retrasa el calentamiento.
- Comportamiento en la descomposición o forma en que se descompone el polímero en cuanto a generación de gases combustibles o incombustibles, líquidos, residuos y partículas sólidas, así como la secuencia de los cambios de fase.

c. Ignición

Los gases combustibles arden en presencia de suficiente oxígeno o

de agente oxidante, iniciando la combustión. La ignición depende de la presencia de una fuente externa, como llamas o chispas y de la temperatura y composición de la fase gaseosa (39).

El estadio de ignición es significativamente afectado por las siguientes características del material:

- Temperatura de inflamación o temperatura a la que los gases desprendidos por el material pueden arder por acción de una chispa o una llama, que es generalmente más elevada que la temperatura de inicio de la descomposición.
- Temperatura de autoinflamación o temperatura en la que las reacciones dentro del material son autosuficientes para alcanzar la inflamación; tal temperatura es generalmente más elevada que la de inflamación ya que es necesaria más energía para iniciar una descomposición automantenida que una sustentada por acción externa.
- Concentración límite de oxígeno o porcentaje mínimo de oxígeno en la atmósfera circundante necesario para mantener la ignición y combustión. De una manera general, un material se considera autoextinguible si no puede continuar su proceso de ignición con un porcentaje inferior al 21 % de oxígeno en la atmósfera que lo envuelve.

d. Combustión

La combustión de la unidad de masa genera una cierta cantidad de calor. El calor de combustión aumenta la temperatura de los productos de combustión gaseosos y de los gases no combustibles incrementando el calor transferido por conducción. La expansión de los gases calentados por otra parte, incrementa el calor transmitido por convección. El calentamiento de las partículas sólidas hasta la incandescencia aumenta el calor transferido por radiación y el calentamiento de los residuos sólidos acrecienta el calor transmitido por conducción.

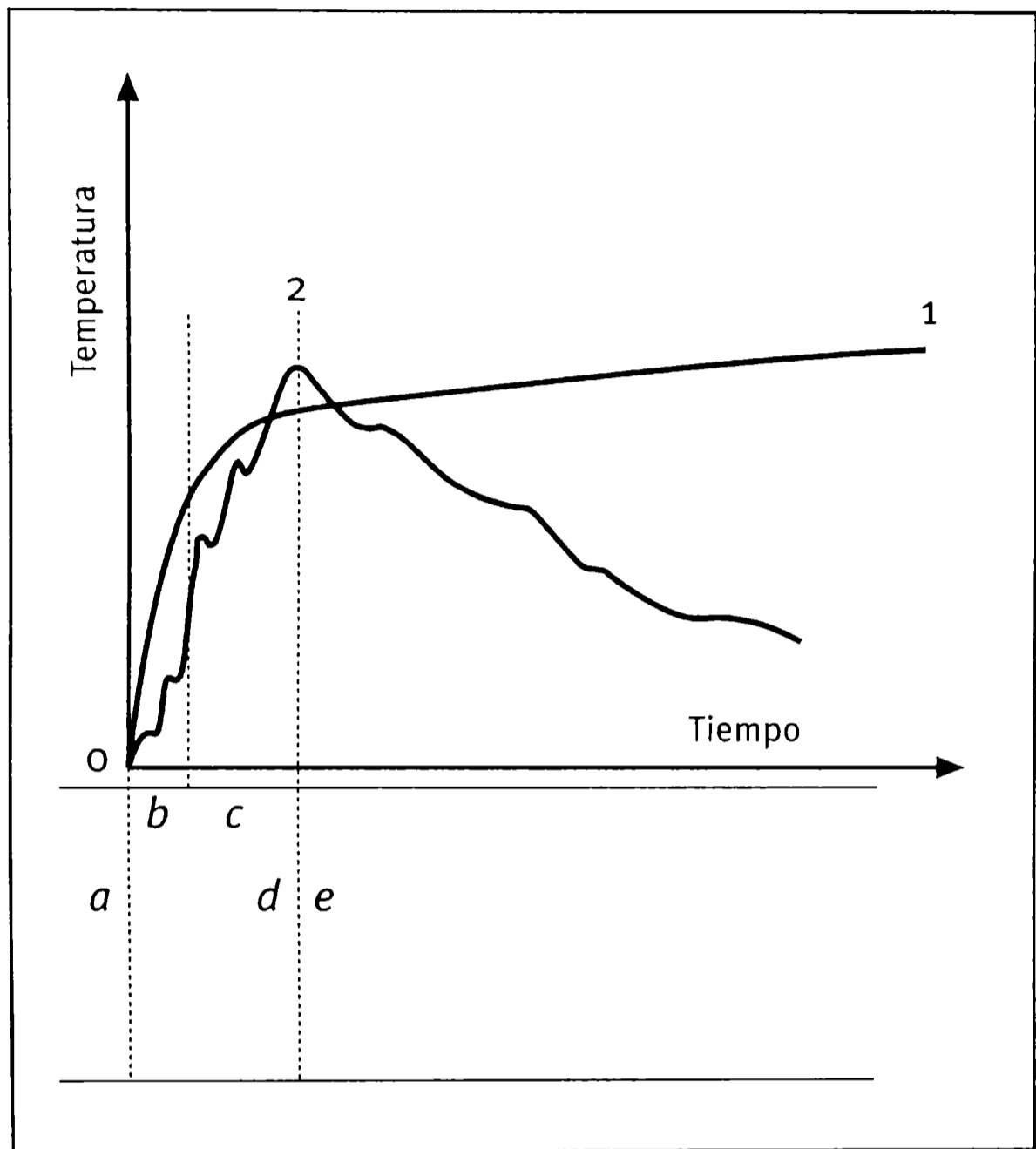
En la pequeña escala de la unidad de masa, este estadio representa el desarrollo total del proceso de reacción al fuego. La característica más importante del material que influye en el desarrollo de este estadio es el calor de combustión, la cantidad de calor cedida por la combustión de una unidad de masa. El calor de combustión es el liberado en las reacciones de combustión, disminuido en la cantidad necesaria para elevar la unidad de masa desde su estadio inicial al de combustión; si este calor neto es negativo se requiere una fuente externa de calor para continuar la combustión, en caso contrario la unidad de masa desprende un exceso de calor al que es expuesta la unidad de masa adyacente.

e. Propagación

El calor neto de combustión de la unidad de masa, disminuido por las pérdidas de calor en sus alrededores e incrementado por el suministrado desde la fuente externa puede ser suficiente para llevar al estadio de combustión a la unidad de masa adyacente, dando como resultado la propagación de aquélla. Esta propagación se iniciará más fácilmente en función de su proximidad a la primera y en especial de su contacto superficial y con la atmósfera circundante toda vez que la propagación puede considerarse como un fenómeno superficial que es dificultado por la presencia del residuo sólido de la unidad de masa primitiva que disipa parte del calor de la fuente externa y de su propia combustión antes de alcanzar la contigua.

► Contribución al fuego de los materiales poliméricos en un incendio a gran escala

El proceso de combustión en un espacio cerrado, que contiene objetos materiales adecuados a la utilización del mismo, puede considerarse que ocurre en cinco estadios, análogamente a lo indicado para la unidad de masa, pero a gran escala y para materiales diversos, Figura 3.2 (5).



- a* Fase preliminar
- b* Primera fase
- c* Fase intermedia
- d* Segunda fase
- e* Tercera fase
- 1 Curva ISO
- 2 Fin de la combustión vivo

Figura 3.2
Combustión a gran escala

a. Fase preliminar

La fuente inicial del fuego en un sistema, como una habitación, puede tener diversos orígenes, pero en la mayoría de los casos el material polimérico del sistema no es la fuente inicial del fuego; en este estadio inicial son relevantes las siguientes propiedades del material: temperatura de descomposición y comportamiento en la misma; facilidad de ignición y superficie del material expuesta a la fuente iniciadora, así como la cantidad de polímero presente en el sistema (40).

b. Primera fase

Esta fase se sitúa entre la aparición de una llama (instante o en la Figura 3.2) y la inflamación generalizada de la fase intermedia; el calor de la fuente inicial acumulado en el sistema aumenta la temperatura de los materiales contenidos en el mismo por conducción, convección y radiación, ocurriendo una inflamación limitada.

Durante esta fase el desarrollo del fuego puede estar influido, además de las características de los materiales en cuanto a facilidad de ignición, superficie expuesta, etc., por las siguientes situaciones (35):

- La posición relativa del foco inicial y de las aberturas en las paredes del sistema; si las aberturas son ventanas vidriadas, el desarrollo del fuego estará ligado a la eventual corriente de aire que se cree en el sistema, ocasionada por la rotura del elemento vidriado más próximo al foco inicial.
- La apertura de vanos, que puede ser inicial (puerta o ventana abiertas) o apertura posterior (voluntaria o accidental por rotura de vidrios); en el caso de corrientes de aire por dicho motivo, la representación esquemática de la elevación de temperatura en función del tiempo se indica en la Figura 3.3 en la que la curva 1 representa la situación anterior a dicha rotura de cristales o apertura imprevista; el fuego se extingue espontáneamente por falta de comburente en un plazo más o menos largo, que depende de la cantidad de combustible y de su poder calorífico.

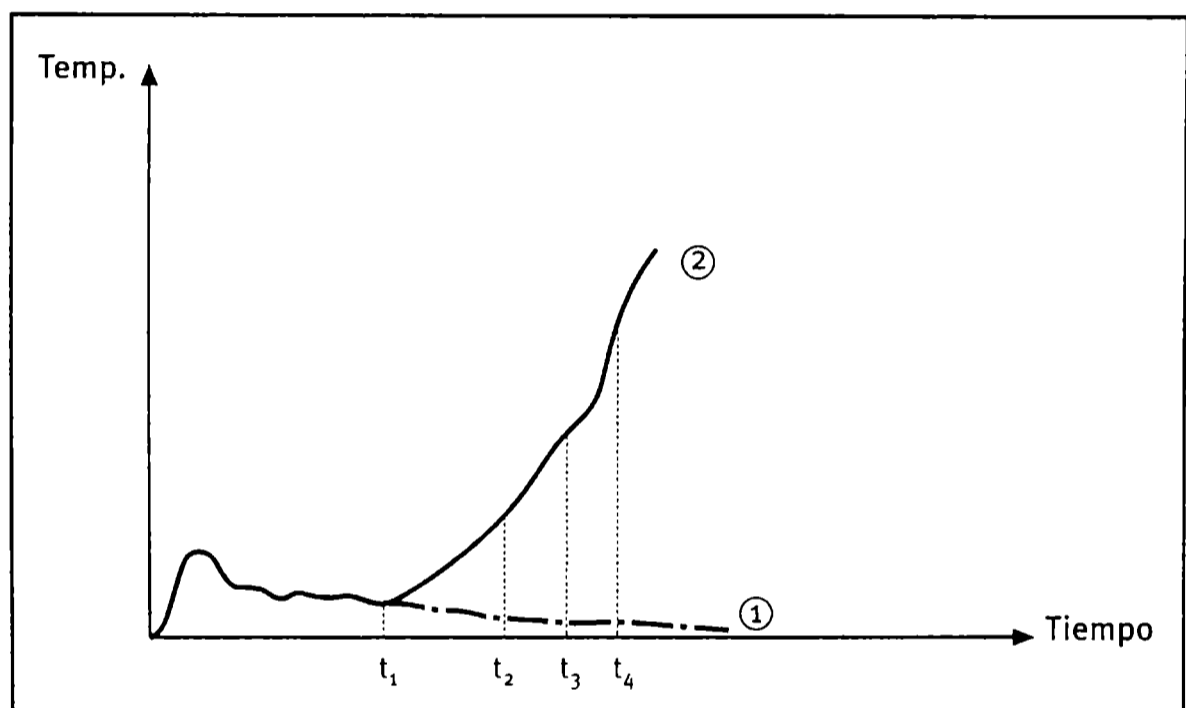


Figura 3.3

Aumento de la temperatura en función del tiempo en un local.

- 1) Sin rotura de vidrios.
- 2) Con rotura de vidrios.

La curva 2 representa el desarrollo aproximado del incendio desde el estallido de la primera abertura vidriada en el instante t_1 , seguido de otras destrucciones en los tiempos t_2 , t_3 , t_4 , etc.

- Las posiciones relativas de los elementos combustibles; la transmisión del fuego de un elemento a otro ocurre tanto por convección como por radiación. Si se tiene en cuenta que el aire disponible en una habitación cerrada es de 30 m^3 , no permite más que la combustión de 6 a 8 Kg de madera; es notorio entonces que en la mayoría de los casos, las corrientes de aire son inevitables para justificar la combustión total de todos los materiales contenidos en aquélla.

El revestimiento de las paredes acelera también el proceso; en un local dado, dotado de un cierto equipamiento mobiliario, en el que la inflamación generalizada tiene lugar por ejemplo transcurridos 20 minutos desde el inicio se reduce a 5 minutos si las paredes están tapizadas con revestimientos murales combustibles.

Por otra parte, en esta primera fase los elementos estructurales del sistema no se encuentran en situación peligrosa.

c. Fase intermedia

En el curso de la misma se produce la conflagración o “flash-over”. Inmediatamente antes del incendio generalizado se observan llamas espontáneas aisladas, debidas a la combustión de gases de destilación de materiales diversos del sistema; en este momento las temperaturas en diferentes zonas del mismo pueden presentar notables diferencias.

En el momento de la generalización del incendio, cuando la mayor parte de los materiales combustibles del sistema alcanzan sus temperaturas de ignición casi simultáneamente, la temperatura del interior del sistema se uniformiza.

En este estadio son fundamentales las siguientes propiedades de los materiales: facilidad de ignición, superficie del material expuesto y cantidad del mismo.

La duración de esta fase intermedia es habitualmente corta, del orden de algunos minutos.

d. Segunda fase

En el curso de este estadio todos los materiales combustibles del sistema contribuyen al incendio y la temperatura se eleva por encima de la curva ISO representada en la Figura 3.2. Las emisiones de calor son intensas, pudiéndose llegar hasta la destrucción de muros, cubiertas, etc.; tal flujo calorífico es el origen de la propagación que puede tener lugar en el estadio siguiente.

En esta segunda fase el factor más importante es pues la contribución del calor generado por la combustión de todos los materiales envueltos en el proceso.

La cantidad de materiales expuestos y la producción de gases y humos son las características más relevantes de los mismos que influyen en este estadio.

e. Tercera fase

La contribución total de los materiales combustibles del sistema, reducida por el calor requerido para conducir el mismo al estadio de desarrollo total del incendio, puede proporcionar el fuego inicial a los sistemas adyacentes, si los límites del sistema fallan para contenerlo. Por esta razón la resistencia al fuego es una característica importante de tales materiales limítrofes. Una pared corta-fuego es exactamente lo que la palabra expresa: una pared erigida para servir de barrera a la propagación del incendio (41).

En este estadio son decisivas las siguientes propiedades de los materiales: la resistencia al fuego; la capacidad de extensión del incendio; contribución al aumento de calor y producción de humos y gases.

En esta fase de propagación tiene lugar un decrecimiento del incendio en el sistema en que se ha iniciado, que se manifiesta en el descenso de temperatura que se observa en la Figura 3.2.

3.3 MÉTODOS Y MECANISMOS DE ACCIÓN DE LOS PRODUCTOS IGNÍFUGOS

El efecto ignífugo engloba la interrupción del proceso de combustión en uno o más estadios, por lo que el proceso finaliza dentro de un período de tiempo aceptable, preferentemente antes de que ocurra la ignición. En los materiales poliméricos son posibles algunas de las siguientes opciones:

1. Formulación y elaboración de un polímero en el que la exposición al calor y al oxígeno atmosférico no ocasione su combustión; tal circunstancia se consigue en polímeros estables, con temperatura de descomposición elevada y altas fracciones de residuo sólido después de su descomposición. Hasta el momento, los materiales de estas características que han sido desarrollados, no son aptos para su empleo en pinturas y tienen además un costo excesivamente elevado.

2. Modificación de polímeros conocidos que muestren un comportamiento satisfactorio en su exposición al fuego. Ejemplos de esta opción son la cloración de polietileno, la sustitución del anhídrido tetrabromoftálico por otros compuestos en poliésteres y el uso de polioles conteniendo

do fósforo en poliuretanos; tales materiales sustituyentes son conocidos como ignífugos reactivos (42).

3. Incorporación de aditivos a los materiales poliméricos que presentan una reacción al fuego satisfactoria. Ejemplos de esta opción son la adición de tri (2,3-dibromopropil) fosfato y la de metaborato de bario.

En el primer grupo se engloban los materiales poliméricos altamente resistentes a la llama y al calor; el tercer procedimiento es el medio más expeditivo para impartir efecto ignífugo, particularmente en la fase de elaboración del artículo o producto final; la incorporación de aditivos presenta, sin embargo, desventajas y limitaciones, por lo que la segunda opción es la que recibe mayor atención al añadir el efecto ignífugo como una propiedad más en las consideradas deseables cuando se modifican polímeros comerciales ya existentes en el mercado (43).

Los mecanismos de acción de los productos ignífugos, si se considera el esquema de reacción al fuego indicado en la Figura 3.4, puede realizarse por una o más de las funciones expuestas en la misma.

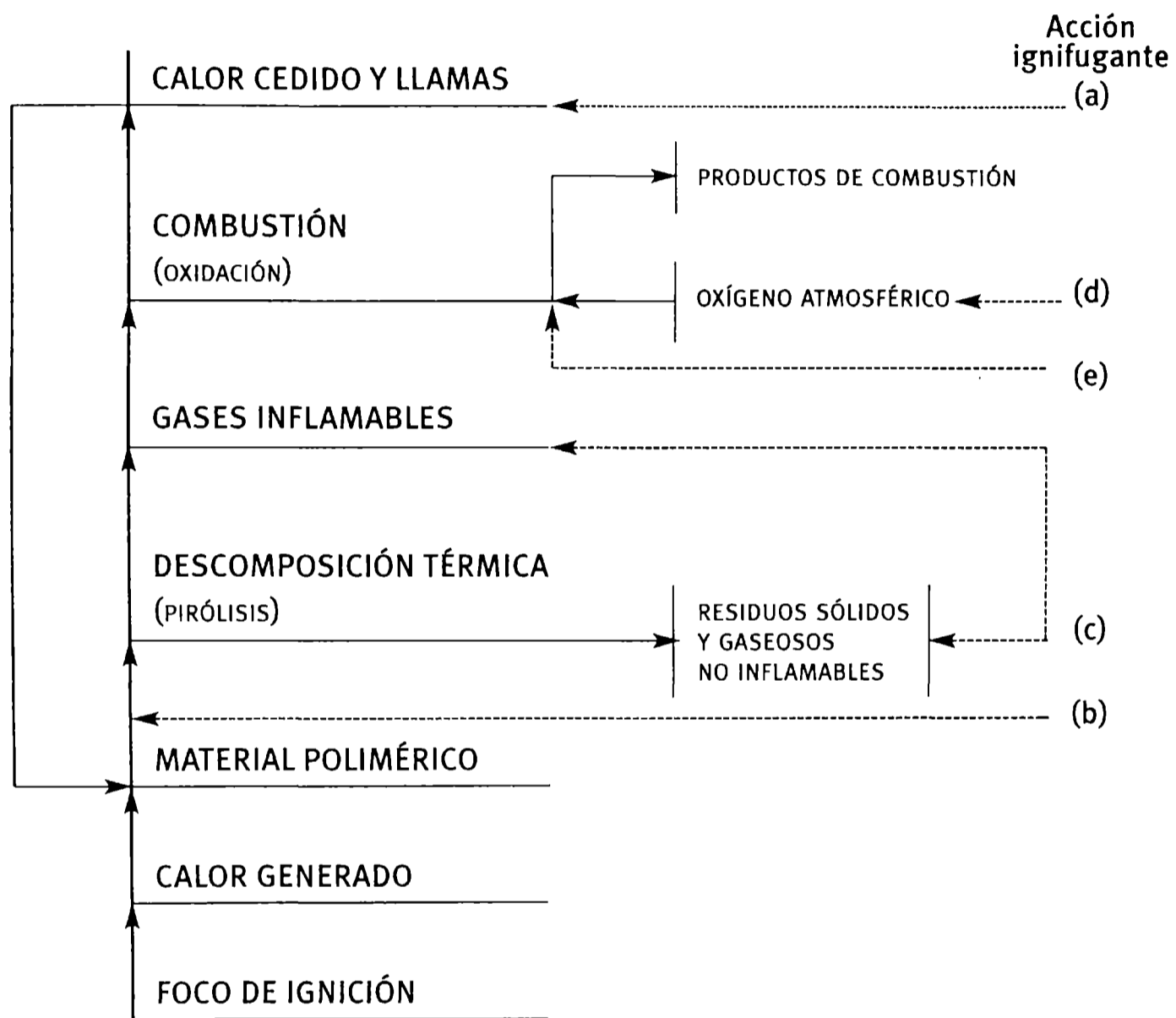


Figura 3.4
 Esquema del proceso de reacción al fuego
 y acción de productos ignífugos sobre un material polimérico

► CAPÍTULO 4

**CLASIFICACIÓN
Y MÉTODOS
DE ENSAYO**

4.1 GENERALIDADES DE LOS MÉTODOS DE VALORACIÓN

Al observar la normativa vigente en los diversos países, sorprende la existencia de una gran variedad de métodos de ensayo muy dispares para valorar el comportamiento de los materiales frente al fuego.

En el caso de los ensayos de comportamiento, la característica que los diferencia es el modo de valorar la actuación de un fenómeno o situación, el fuego o el incendio, que no se ajustan a unas leyes perfectamente establecidas y en los que el azar o una gran variedad de parámetros influyen considerablemente (44).

Las diferencias entre los ensayos son debidas a:

- Tamaño y posición de la probeta
- Tipo de fuente iniciadora
- Duración del ensayo
- Índices valorados

Es evidente la necesidad de que los organismos internacionales competentes, tomen una decisión política que imponga métodos de ensayos comunes a todos los países de su ámbito (45, 46).

Dichos métodos de ensayo, supuesta de antemano su viabilidad en el plano económico y técnico, deben reunir desde el punto de vista de los resultados obtenidos, determinadas condiciones. En efecto, los resultados de ensayos se hallan siempre enmascarados por errores sistemáticos y aleatorios que pueden incluso ser introducidos por el propio principio del método.

Dichas condiciones son:

- Fidelidad en la repetibilidad
- Fidelidad en la reproductibilidad

Se llama **fidelidad** al grado de coincidencia del acuerdo entre los valores experimentales obtenidos en el curso de un conjunto de experiencias realizadas en condiciones determinadas.

La **repetibilidad** es la fidelidad en el caso de un solo operador trabajando en un laboratorio dado y obteniendo resultados sucesivos con el mismo método sobre un material idéntico sometido a ensayo.

La **reproductividad** es la fidelidad en el caso de operadores que trabajan en laboratorios distintos o en el mismo laboratorio en épocas diferentes, cada uno de los cuales obtiene resultados individuales utilizando el mismo método sobre un material idéntico.

El cumplimiento de ambas premisas en orden a la consecución de un método de ensayo fiable supone evidentemente la realización exhaustiva de ensayos interlaboratorios bajo los auspicios de las instituciones y organismos competentes.

Cabe decir en primer lugar que el término “comportamiento al fuego” no es el más completo ni adecuado para denominar a todos los métodos de ensayo relacionados con el tema; así por ejemplo, el Índice de Oxígeno Límite no es propiamente un ensayo de comportamiento y a veces es incluido como tal, mientras que otros como los de Conductividad Térmica no son en principio ensayos de comportamiento al fuego, pero en ocasiones pueden ser muy relevantes del mismo, (47).

Por lo tanto se denominan **Ensayos de Comportamiento al Fuego** a todos aquéllos utilizados para facilitar información de algún aspecto de

valoración de la conducta de un material, frente al fuego, ya sea individualmente o como parte de un sistema estructural.

Por otra parte el fuego produce también cantidades de líquidos y residuos sólidos que diluidos en el aire pueden producir atmósferas tóxicas, irritantes o corrosivas así como reducir la visibilidad en el entorno (48). Por lo tanto, el comportamiento al fuego de los materiales no puede ser solamente valorado por exposición de los mismos a una pequeña fuente de ignición o a una fuente calorífica.

Entonces la “reacción al fuego” abarca todo un amplio campo de posibilidades de acuerdo con las condiciones del ensayo en el que deben reflejarse la interacción entre el material, el diseño y su utilización.

Entre estos métodos de ensayo hay que distinguir también entre los que valoran la facilidad de que el material sea iniciador del incendio o su actuación en un incendio ya iniciado (49).

Por lo tanto se puede definir de una manera global, la reacción al fuego de los materiales combustibles, como la valoración de su facilidad para desarrollar llamas, su propensión a extender el fuego y su contribución a la producción de atmósferas adversas.

Además de la producción y toxicidad de humos, cuya valoración es bastante problemática debido a que su desarrollo es influido extremadamente por las condiciones particulares de cada incendio (50, 51), en los ensayos de reacción al fuego deben valorarse los siguientes parámetros:

- Combustibilidad
- Inflamabilidad
- Formación de llamas
- Liberación de calor

Atendiendo a estas premisas se han desarrollado un gran número de ensayos o series sucesivas de ensayos para clasificar a los materiales y a los elementos constructivos. En cualquiera de esos casos debe tenerse en cuenta de que se trata de métodos idealizados que no reproducen situaciones reales y que en cada caso dependerán de las condiciones ambientales y naturaleza del incendio, de la interacción de las diversas circunstancias desencadenantes y de la variación de las normas en el tiempo (52).

4.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ENSAYOS

Una primera clasificación sistemática permite diferenciar los métodos de ensayo en dos grandes grupos: Tests de Ensayo de Propiedades y Tests de Ensayo de Sistemas. Los métodos correspondientes al primer grupo permiten determinar una característica de reacción al fuego del material o sistema objeto del estudio, mientras que los segundos intentan valorar el comportamiento total de un sistema completo.

La distinción entre los dos tipos de métodos de ensayo no está basada en la diferente utilización de un modelo físico, químico o biológico, sino en el hecho de que el proceso de medida refleje el comportamiento global o sólo aporte información de una o más de las propiedades que influyen en el sistema, producto o material ensayado.

En la Tabla 4.1 se incluye una clasificación de los ensayos de reacción al fuego.

Tabla 4.1

Clasificación de los ensayos de reacción al fuego

	ATRIBUTO	APLICACIÓN
Ensayo semi-natural para estructuras y sistemas	Prototipo en tamaño normal o casi normal del sistema o construcción	Examen realista de un incendio real bajo condiciones de fuego bien definidas con una fase de evolución normal o acelerada
Ensayo de exposición al calor para elementos y subsistemas	Sistema complejo de calentamiento con más de una forma de calefacción de la construcción o un sistema compuesto por varios materiales	Estudio del comportamiento del sistema bajo condiciones que simulan uno o varios aspectos de un incendio
Ensayo de características de combustión de una materia	Examen de un material aislado o de un sistema simple expuesto a una llama o a otra fuente de calor análoga	Control de la calidad y clasificación grosera de los materiales con el fin de realizar una evaluación global
Ensayo de una propiedad fundamental de un material	Medida de una propiedad química o física importante en el proceso de evolución y de propagación del incendio	El comportamiento real al fuego depende de una serie de propiedades. La interdependencia debe establecerse por un análisis de ingeniería del problema.

Tal como se ha indicado, de acuerdo con la característica a determinar para la que han sido diseñados, los métodos de valoración de la reacción al fuego se pueden clasificar como se indica en la Tabla 4.2

Tabla 4.2

Clasificación de los métodos de valoración de la reacción al fuego

Método de ensayo
1. Susceptibilidad de mantener la incandescencia
2. Facilidad de rápida inflamación
3. Facilidad de ignición
4. Extensión de las llamas
5. Calor de combustión
6. Resistencia al paso del fuego
7. Facilidad de extinción
8. Generación de humos
9. Toxicidad de los gases emitidos

Se entiende por **susceptibilidad de mantener la incandescencia**, la tendencia del material a continuar con tal tipo de combustión lenta sin llama. Esta característica proporciona una medida de la posibilidad de que el material por sí solo genere un incremento de calor necesario para arder el mismo o llevar al punto de ignición a un material adyacente.

La **facilidad de rápida inflamación** es la tendencia de un material a provocar un fuego que se desarrolla con extrema rapidez. Proporciona una medida de la capacidad de un material de elevada facilidad de inflamación para contribuir al repentino desarrollo de un incendio.

La **facilidad de ignición** de un material o de sus productos de piróli-

sis, en condiciones determinadas de temperatura, presión y concentración de oxígeno, proporciona una estimación de la posibilidad de que un material con una temperatura de ignición significativamente más alta que otro pueda contribuir al desarrollo del fuego.

La **extensión de las llamas** es definida por el nivel de propagación del frente de éstas en un material en ignición, siendo una medida de la aptitud del material para transmitir el fuego.

El **calor desprendido** por la combustión de un peso determinado de material proporciona una medida de la posible contribución del mismo al desarrollo de un incendio.

La **resistencia** que un material ofrece al paso de una llama piloto que actúa en posición normal a la superficie del mismo, es una medida de la protección que éste ofrece en comparación con la de otro material expuesto en las mismas condiciones.

La **facilidad de extinción** de un material proporciona una medida comparativa de la probabilidad de la prolongación de la combustión o del esfuerzo para eliminarla entre materiales sometidos a las mismas condiciones.

La **cantidad de humo** generada se determina por el grado de oscuridad provocado por tales humos durante la combustión de un material bajo condiciones determinadas. Este valor es medido en luz absorbida, densidad óptica específica o desarrollo de humos, según el método utilizado (53, 54).

El **grado de toxicidad de los gases emitidos** por un material en combustión expresa una medida de su comportamiento en un incendio, dado que pueden ocasionar la incapacidad o el fallecimiento de seres vivos.

Una gran variedad de procedimientos para valorar análogas características han sido normalizados en diferentes países y son utilizados diversos métodos más o menos diferenciados, que proporcionan en cualquier caso una indicación comparativa del comportamiento del material ensayado según las estipulaciones del método, que puede ser muy distinto cuando es sometido a ensayo en las condiciones de otros procedimientos de valoración.

La bibliografía sobre el tema es exhaustiva y la cantidad de métodos muy amplia y diversa, pero la falta de criterios unánimes es una traba que dificulta enormemente las transacciones comerciales internacionales.

4.3 ENSAYOS DE REACCIÓN AL FUEGO

Los ensayos implementados para evaluar el comportamiento ignífugo de las pinturas intumescentes (Capítulo 5) y de las pinturas retardantes de llama (Capítulo 6) formuladas y elaboradas en este estudio son los siguientes:

- **Índice Límite de Oxígeno (LOI)**

Este método determina la mínima concentración de oxígeno, en una mezcla de nitrógeno, capaz de mantener la combustión de un material en condiciones de equilibrio, como la combustión de una vela.

- **Resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen**

Mediante este ensayo es posible determinar la resistencia a la llama intermitente de películas de pinturas intumescentes aplicadas sobre un sustrato combustible.

- **Túnel inclinado de dos pies**

Permite determinar el índice de propagación de la llama, la pérdida de peso del panel pintado, la permanencia de la llama y el tiempo de incandescencia en pinturas retardantes de llama.

- **Ensayo de conductividad térmica**

Registrando la disminución de la temperatura en la contracara de un panel metálico pintado, expuesto a la acción del fuego, es posible evaluar el grado de aislamiento térmico producido por una pintura intumescente.

- **Análisis térmico de materiales**

Mediante esta denominación se agrupa una serie de técnicas que permiten determinar la influencia de la temperatura sobre determinadas propiedades físicas de una sustancia, permitiendo el estudio de las variaciones de peso, energía o gases desprendidos.

4.4 COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS Y DE LOS SISTEMAS DE PINTURAS FRENTE AL FUEGO

En condiciones de fuego severas, las pinturas retardantes generalmente no tienen una acción significativa. Sin embargo, en fuegos aislados o no intensos en los que la iniciación fue producida por un cigarrillo, cortocircuito eléctrico, fósforo o combustión espontánea, las pinturas pueden desempeñar una acción importante (55):

- a. Favorecer la propagación del fuego**, cuando presentan inflamabilidad con bajo punto de ignición.
- b. Presentar inercia** o sólo ligeras características ignífugas.

c. Retardar la evolución o bien extinguir el fuego, cuando incluyen ignífugos en su composición que actúan en fase sólida o gaseosa.

Las pinturas retardantes del fuego se pueden clasificar, según su mecanismo de acción, en pinturas intumescentes y pinturas retardantes de llama.

▶ CAPÍTULO 5

**PINTURAS
INTUMESCENTES**

5.1 FORMULACIÓN Y ELABORACIÓN DE PINTURAS INTUMESCENTES

Las películas de pinturas intumescentes en servicio, aplicadas sobre sustratos diversos tales como papel, cartón, madera, plásticos, metales, hormigón, mampostería, etc., generan una capa esponjosa incombustible por acción directa del fuego o incremento de temperatura que protege el material de base.

Esa capa intumecida alcanza, en pinturas eficientes, un espesor hasta 200 veces superior al original; el mecanismo involucra un ablandamiento previo de la película y un posterior hinchamiento por el desprendimiento interno de gases incombustibles que permanecen parcialmente retenidos en el interior de la película.

La citada capa esponjosa absorbe energía térmica para intumescerse; además, presenta una baja conductividad de calor (aislante) y dificulta el acceso de aire a la superficie del material pintado, retardando o eliminando así uno de los componentes esenciales del fuego.

Las pinturas intumescentes presentan componentes muy específicos en su formulación debido al particular requerimiento que se le exige durante una conflagración; fundamentalmente deben estar presentes:

COMPONENTES INTUMESCENTES

- **Un agente carbonífero o fuente de carbono como generador del esqueleto de la capa esponjosa.** Generalmente, se seleccionan alcoholes polihidroxilados de alto peso molecular; sin embargo, en general los alcoholes presentan durante la reacción de oxidación (combustión) una variación entálpica negativa (reacción exotérmica) que disipa calor al medio circundante y el cual aporta la energía de activación necesaria

para la propagación del fuego.

En este trabajo se seleccionó el dipentaeritritol basado en estudios previos de otros autores que emplearon pentaeritritol como proveedor de carbono (56-59) y el monoéter del trimetilol propano y del pentaeritritol.

- **Un generador de ácido inorgánico esterificante del agente carbonífero.** Esta sustancia se descompone por acción térmica, liberando generalmente ácido fosfórico responsable de la modificación de la pirólisis del polialcohol. El mecanismo de acción consiste en liberar el citado ácido fosfórico a una temperatura inferior a la descomposición del polialcohol con el fin de permitir la formación de ésteres fosforados los que exhiben una reacción de combustión de naturaleza endotérmica (variación entálpica positiva) sin formación de llama ni residuos combustibles.

El generador de ácido inorgánico debe presentar un elevado contenido porcentual de fósforo en su composición; inicialmente, se seleccionó el fosfato monoamónico pero debido a la alta solubilidad de esta sal, que conducía a su lixiviación (eflorescencia) en exteriores por acción del agua de lluvia, condensación de humedad en la superficie, etc., no se recomienda su empleo.

Se han realizado estudios para obtener agentes deshidratantes más insolubles por medio de la polimerización de productos tales como el fosfato de amonio o mediante la elaboración de compuestos orgánicos fosforados. En este trabajo se han empleado dos polifosfatos de amonio (catalizadores A y B), los que fueron previamente caracterizados en ensayos de laboratorio. Cabe mencionar que el primero de ellos se empleó en experiencias previas realizadas por el grupo de trabajo y fue incluido como referencia.

- **Sustancias liberadoras de gases no combustibles promotores de la intumescencia.** Se puede seleccionar una combinación de estos componentes con el fin de asegurar la formación de gases por descomposición en un amplio rango de temperatura. En general, los generadores de gases son compuestos nitrogenados o bien parcialmente halogenados (60).

Los intervalos de temperaturas de ablandamiento del ligante (material formador de película) y la de descomposición del generador del ácido inorgánico esterificante de la sustancia polihidroxilada deben estar cercanas entre sí o preferentemente superpuestos al menos parcialmente para asegurar una adecuada formación de la capa esponjosa por acción térmica.

En esta experiencia se incluyeron tres generadores de gases, dicianamina y dos parafinas cloradas (54 % y 70 % de cloro en peso); estos dos últimos actúan a su vez como plastificante y formador de película, respectivamente (61-65).

OTROS COMPONENTES

El **material formador de película** en pinturas intumescentes debe presentar un secado/curado físico, es decir sólo por evaporación de la mezcla solvente (comportamiento termoplástico); el bajo peso molecular relativo de estos materiales con respecto a los termoreactivos (secado por evaporación y curado por polimerización) permite un adecuado ablandamiento por la acción del calor para generar la capa esponjosa protectora del sustrato.

En este trabajo, se seleccionó un ligante terciario, de alto contenido de cloro en su composición. Este estuvo conformado por una resina de

caucho clorado apta para formular pinturas tipo alto espesor (10 cP de viscosidad en una solución al 20 % en tolueno puro a 25 °C), parafina clorada al 70 % (co-ligante de la resina anterior) y finalmente parafina clorada al 54 % (plastificante y también generador de gases), en una relación en peso 40/45/15 respectivamente; este ligante tiene un comportamiento autoextinguible, es decir no mantiene llama cuando se retira el fuego.

La pigmentación involucró óxido de hierro micáceo como pigmento anticorrosivo; su estructura laminar permite alcanzar en la película seca una posición paralela al sustrato, con partículas parcialmente superpuestas entre sí. Esta disposición, para un espesor definido de película seca, genera un camino difusional de las especies agresivas del medio ambiente (y también de los productos de reacción) hasta la interfase bastante más significativo, retardando así por efecto barrera la cinética del proceso de corrosión.

Este pigmento mineral debe ser cuidadosamente dispersado, ya que si la eficiencia del proceso es limitada se generan películas de elevada permeabilidad al vapor de agua, agua, oxígeno, etc., mientras que si se prolonga excesivamente las partículas laminares no alcanzan a desarrollar plenamente el mecanismo de protección arriba mencionado.

Paralelamente a este efecto barrera, el óxido de hierro micáceo por las características intrínsecas de las partículas conduce a películas con elevada reflexión de la luz incidente, es decir limita la luz refractada y en consecuencia retarda los mecanismos de degradación de los componentes orgánicos de la película; finalmente actúa además como pigmento de terminación debido a la elevada resistencia mecánica que genera en las películas que lo incluyen en su composición (dureza, resistencia a la abrasión, adhesión cohesiva y propiamente dicha, etc.).

En este trabajo, el óxido de hierro micáceo fue parcialmente reemplazado por alúmina micronizada y encapsulada en estearato de amonio con el fin de controlar la aglomeración de las partículas durante el almacenamiento y la floculación en el envase luego del proceso dispersivo o bien por un metaborato de bario también micronizado y modificado superficialmente con estearato de amonio por los motivos arriba citados. La modificación mencionada de ambos pigmentos fue realizada en laboratorio, en fase acuosa bajo agitación permanente y en caliente (aproximadamente a 60-65 °C); la concentración del modificante fue de 15-18 % en peso. Luego de 10/12 minutos se permitió el descenso de la temperatura siempre bajo agitación suave (20-25 rpm) y finalmente se filtró por succión; finalmente se secó en estufa a 35-40 °C hasta peso constante. Gravimétricamente se determinó que la presencia del modificador en ambos pigmentos fue aproximadamente del 3,7 % en peso.

La incorporación de un pigmento inorgánico disminuye porcentualmente el nivel de componentes orgánicos (combustibles) en la película seca y en consecuencia mejoran la resistencia a la propagación de las llamas (66-67); las pinturas no pigmentadas muestran en general una velocidad de avance del fuego superior a la que exhibe un sustrato combustible desnudo.

Consecuentemente, y con el fin de estudiar la influencia del nivel de pigmentación (68-72), se formularon pinturas con una concentración de pigmento en volumen (PVC) ligeramente inferior al valor crítico (CPVC).

El valor de CPVC de cada muestra fue determinado por medidas de permeabilidad al vapor de agua de la película libre (punto de inflexión de la curva permeabilidad versus PVC); el ensayo cuantificó gravimétricamente la pérdida de la masa de agua desde el interior de un recipiente tarado, producida a través de la película libre de área conocida. Las condiciones de trabajo fueron 0 % de humedad relativa y $20 \pm 0,1$ °C durante toda la experiencia; alcanzado el estado estacionario se calculó la permeabilidad expresada en μg de agua por unidad de área y tiempo.

Los PVC estudiados incluyeron tres niveles en un rango del 10 % inferior al CPVC correspondiente, incluido este último, Tablas 5.1, 5.2. La identificación de las muestras se indica en la Tabla 5.3.

Las pinturas fueron preparadas por duplicado en molinos de bolas de 3,3 litros de capacidad total, obteniéndose aproximadamente 700 cm³ (73). La operación incluyó la preparación del vehículo en primera instancia, involucrando la disolución de los materiales formadores de película en la mezcla solvente, bajo agitación y a temperatura ambiente; luego de la filtración por succión para eliminar los insolubles, se incorporaron los correspondientes aditivos (modificador reológico, humectante y agente dispersante) en un nivel del 2,3 ó 2,4 % en volumen sobre los sólidos de la formulación.

El vehículo, incorporado a la olla del molino, fue el medio líquido de viscosidad ajustada para la dispersión de los pigmentos: 4 h el óxido de hierro micáceo (fue incorporado al final del proceso) y 24 h la alúmina y el metaborato de bario micronizados y modificados según el método antes descrito. Finalmente, y luego de ajustar la viscosidad las muestras fueron filtradas y almacenadas en ambiente de laboratorio.

Tabla 5.1

Variables estudiadas en las pinturas intumescentes

Composición porcentual en volumen por componente

Función	Componente	1	2	3	4
Pigmento	Oxido de hierro micáceo	100	60	60	60
	Hidróxido de aluminio	0	40	-	20
	Metaborato de bario	0	0	40	20

Función	Componente	I	II
Fuente de carbono	Dipentaeritritol	100	0
	Monoéter del metilol propano y pentaeritritol	0	100

Función	Componente	A	B
Generador de ácido inorgánico	Polifosfato de amonio A	100	0
	Polifosfato de amonio B	0	100

Nota:

Se incluyeron cuatro pigmentaciones, dos fuentes de carbono y dos generadores de ácido inorgánico, es decir que se formularon 4 x 2 x 2 pinturas base.

Tabla 5.2

Composición de las pinturas intumescentes

Función	Nivel, % en volumen
Pigmento	12,0
Fuente de carbono	20,0
Generador de ácido inorgánico	50,0
Generador de gases	18,0
Vehículo (sólidos)	100,0

Tabla 5.3

Identificación de las muestras

Pintura base	Componente	CPVC, %	PVC, %	Muestra
1IA	Pigmento 1		52,0	1IA-52
	Fuente de carbono I	62	57,0	1IA-57
	Generador de gases A		62,0	1IA-62
1IB	Pigmento 1		50,0	1IB-50
	Fuente de carbono I	60	55,0	1IB-55
	Generador de gases B		60,0	1IB-60
1IIA	Pigmento 1		54,0	1IIA-54
	Fuente de carbono II	64	59,0	1IIA-59
	Generador de gases A		64,0	1IIA-64
1IIB	Pigmento 1		54,0	1IIB-54
	Fuente de carbono II	64	59,0	1IIB-59
	Generador de gases B		64,0	1IIB-64

Tabla 5.3 (continuación)

Identificación de las muestras

Pintura base	Componente	CPVC, %	PVC, %	Muestra
2IA	Pigmento 2		47,0	2IA-47
	Fuente de carbono I	57	52,0	2IA-52
	Generador de gases A		57,0	2IA-57
2IB	Pigmento 2		45,0	2IB-45
	Fuente de carbono I	55	50,0	2IB-50
	Generador de gases B		55,0	2IB-55
2IIA	Pigmento 2		47,0	2IIA-47
	Fuente de carbono II	57	52,0	2IIA-52
	Generador de gases A		57,0	2IIA-57
2IIB	Pigmento 2		46,0	2IIB-46
	Fuente de carbono II	56	51,0	2IIB-51
	Generador de gases B		56,0	2IIB-56
3IA	Pigmento 3		44,0	3IA-44
	Fuente de carbono I	54	49,0	3IA-49
	Generador de gases A		54,0	3IA-54
3IB	Pigmento 3		42,0	3IB-42
	Fuente de carbono I	52	47,0	3IB-47
	Generador de gases B		52,0	3IB-52
3IIA	Pigmento 3		43,0	3IIA-43
	Fuente de carbono II	53	48,0	3IIA-48
	Generador de gases A		53,0	3IIA-53
3IIB	Pigmento 3		42,0	3IIB-42
	Fuente de carbono II	52	47,0	3IIB-47
	Generador de gases B		52,0	3IIB-52
4IA	Pigmento 4		45,0	4IA-45
	Fuente de carbono I	55	50,0	4IA-50
	Generador de gases A		55,0	4IA-55
4IB	Pigmento 4		43,0	4IB-43
	Fuente de carbono I	53	48,0	4IB-48
	Generador de gases B		53,0	4IB-53
4IIA	Pigmento 4		45,0	4IIA-45
	Fuente de carbono II	55	50,0	4IIA-50
	Generador de Gases A		55,0	4IIA-55
4IIB	Pigmento 4		44,0	4IIB-44
	Fuente de carbono II	54	49,0	4IIB-49
	Generador de Gases B		54,0	4IIB-54

5.2 DETERMINACIONES DE LABORATORIO: GENERALIDADES

Se emplean una gran variedad de métodos para evaluar el comportamiento de las pinturas frente al fuego (74-79). La característica principal que los distingue es la forma de evaluar el rendimiento en servicio de un fuego que no se ajusta a las normas preestablecidas y donde las diferentes variables tienen gran importancia.

Es posible determinar la resistencia al fuego exponiendo el material a una llama pequeña o fuente de calor. La reacción a esta llama incluye una gran cantidad de posibilidades de acuerdo a las condiciones del ensayo; la interacción con el material, su diseño y utilidades deben reflejarse claramente.

Se llevaron a cabo los siguientes ensayos sobre los paneles pintados luego de envejecidos en cámaras de humedad relativa 100 %.

5.2.1 INDICE LÍMITE DE OXÍGENO

El ensayo de determinación del Índice Límite de Oxígeno (LOI) (77) determina la mínima concentración de oxígeno, en una mezcla con nitrógeno, que puede mantener la combustión de un material en condiciones de equilibrio, como la combustión de una vela.

Es importante mencionar que este método no es representativo del comportamiento real del material en contacto con el fuego, pero es uno de los métodos preferidos en el desarrollo de tratamientos retardantes del fuego debido a que permite la obtención de valores numéricos reproducibles.

El dispositivo consta esencialmente de:

- a. un tubo de vidrio, resistente al calor de unos 75 mm de diámetro interior y 450 mm de altura, estando la base inferior fijada a un soporte metálico que contiene bolas de cristal de 3 a 5 mm de diámetro, en una altura de 80 a 100 mm, destinadas a facilitar la mezcla de los dos gases;
- b. un soporte tipo pinza para sostener la probeta;
- c. una pantalla circular por debajo del soporte de manera de evitar la caída de gotas y restos de probeta al fondo del tubo;
- d. un equipo de control y medida de los gases utilizados (filtros, manómetros, microválvulas, flotámetros, etc.);
- e. un sistema de inflamación constituido por una llama de gas, natural o propano, de 6 a 12 mm de longitud.

El método operativo en cada ensayo es el siguiente: se dispone la probeta en el soporte de tal manera que el borde superior de la misma esté a un mínimo de 100 mm de la parte superior del tubo; en función de la experiencia adquirida, se selecciona la concentración de oxígeno deseada. Se ajustan seguidamente los valores de caudal para obtener a través del tubo la concentración de oxígeno deseada a una velocidad de $4 \pm 1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, resultado de la relación entre el flujo de la mezcla en $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ y de la superficie de la columna en cm^2 . Se deja purgar el sistema previamente durante 30 segundos y se procede luego a provocar la combustión de la probeta con la ayuda del sistema de encendido, habiéndose puesto en marcha el cronómetro.

En la Figura 5.1 se indica la disposición de los elementos necesarios para realizar el ensayo.

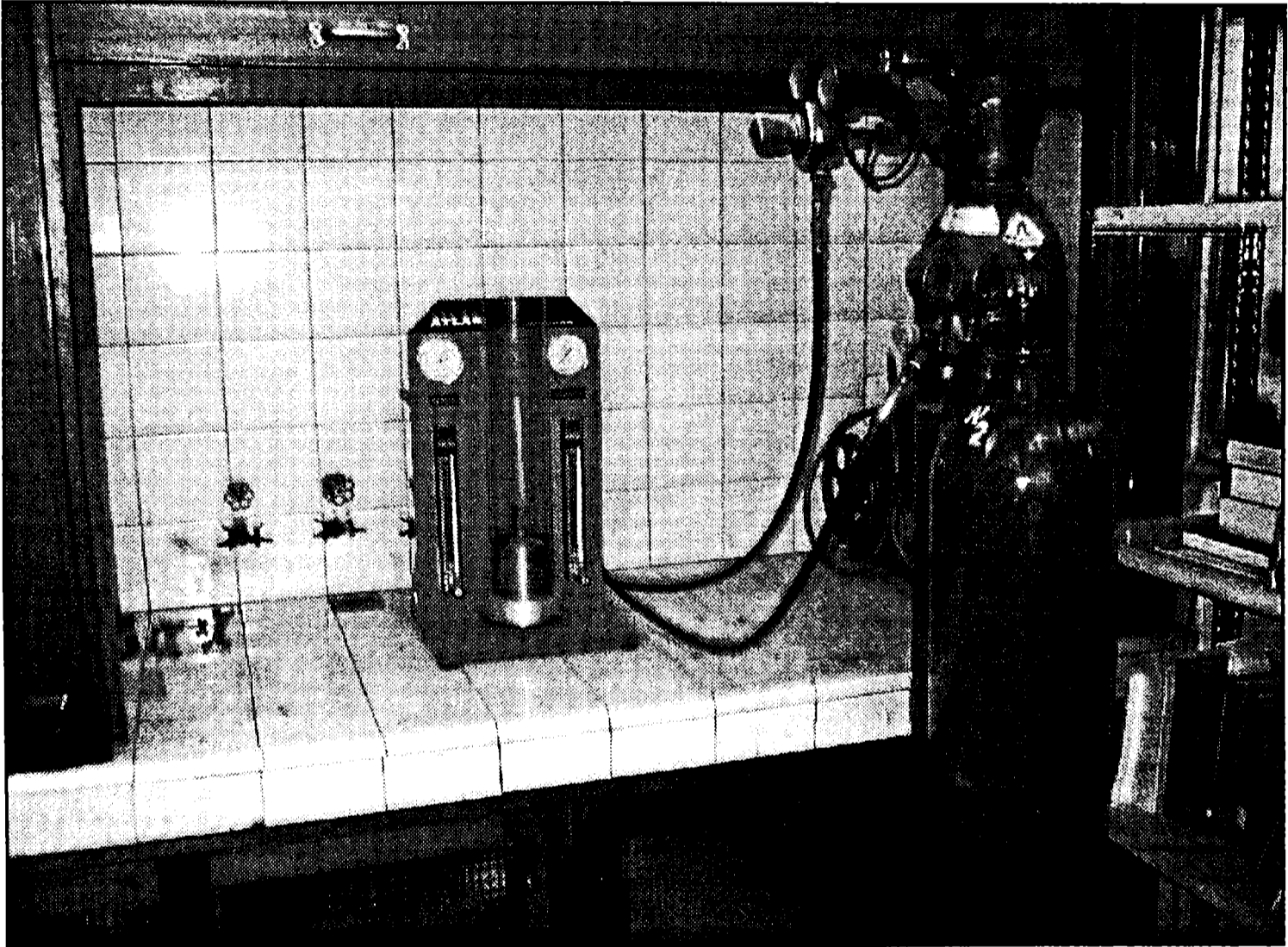


Figura 5.1

Equipo para determinar el Índice Límite de Oxígeno (LOI)

En este estudio, se emplearon paneles de acero SAE 1010 de 150 x 80 x 3 mm. El sustrato (grado inicial A) fue arenado hasta el grado Sa 2 1/2 (SIS 055900-67 Specification) alcanzando una rugosidad máxima de 26 μm , siendo luego desengrasado con tolueno. Las pinturas intumescentes fueron aplicadas a pincel alcanzando 220-240 μm de espesor de película seca (3 capas), con intervalos de 48 horas entre capas.

Los paneles pintados fueron mantenidos en ambiente de laboratorio durante 20 días y luego en estufa a 35-40°C durante 48 horas para eliminar la totalidad del solvente remanente.

Con el propósito de evaluar el comportamiento de las pinturas intumescentes los paneles fueron ubicados en una cámara de humedad relativa 100 % (ASTM D 2247) durante 800 horas.

Luego, los paneles fueron mantenidos en laboratorio durante 20 días para su secado, previo a la iniciación de los ensayos.

5.2.2 RESISTENCIA A LA LLAMA INTERMITENTE DE UN MECHERO BUNSEN

La necesidad de determinar la eficiencia de las pinturas formuladas condujo al desarrollo de un método comparativo (Anexo I). Para esta experiencia, se empleó un sustrato combustible (*Araucaria angustifolia*) de 200 x 100 x 10 mm cuidadosamente lijado en ambas caras y bordes. Los paneles seleccionados, sin nudos u otras imperfecciones fueron mantenidos en condiciones de laboratorio durante 10 meses.

Las pinturas intumescentes fueron aplicadas con pincel. La primera capa estuvo constituida por la muestra seleccionada previamente diluida al 40 % en peso, a fin de llenar todas las porosidades de la madera; la pe-

lícula se secó a temperatura ambiente durante 24 horas y luego fueron pintadas otras dos capas con 48 horas de intervalo, alcanzando un espesor de película seca de $200 \pm 20 \mu\text{m}$.

El secado de la película y la exposición en cámara de humedad relativa 100 % fueron similares a las desarrolladas para determinar los valores de LOI.

Los paneles fueron ubicados en una cámara de ensayo, de acuerdo a la Norma UL 94 (Underwriters Laboratories Standard). Los ensayos se llevaron a cabo por triplicado, siguiendo los lineamientos de la Propuesta de Norma incluida en el citado Anexo I.

5.2.3. ENSAYO DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

En las pinturas intumescentes es muy importante la determinación de la conductividad térmica de los paneles pintados expuestos al fuego. Es factible evaluar el grado de aislación térmica producido por la pintura registrando la disminución de la temperatura en la contracara del panel. Por tal motivo, se redactó una Propuesta de Norma que se adjunta en el Anexo II.

Los ensayos con las pinturas formuladas y elaboradas en este trabajo se llevaron a cabo por triplicado siguiendo los lineamientos de la citada Propuesta de Norma.

El secado de las películas y la exposición en cámara de humedad relativa 100 % fueron similares a los desarrollados para determinar los valores de LOI.

Se empleó como referencia una pintura alquídica comercial para los

tres ensayos mencionados: LOI, resistencia a la llama intermitente y conductividad térmica.

5.2.4 ANÁLISIS TÉRMICO DE MATERIALES

El análisis térmico es un término general que engloba un grupo de técnicas para determinar la influencia de la temperatura sobre determinadas propiedades físicas de una sustancia, permitiendo el estudio de las variaciones de peso, energía o gases desprendidos (80).

Los métodos de análisis térmico empleados en este trabajo son los siguientes:

- Termogravimetría
- Análisis térmico diferencial

La **termogravimetría** es una técnica que pone de manifiesto las variaciones de peso de una sustancia en una atmósfera calentada o enfriada a velocidad controlada en función del tiempo o la temperatura, permitiendo el trazado de una gráfica denominada curva termogravimétrica, con el peso en las ordenadas y el tiempo o la temperatura en el eje de abscisas.

El **análisis térmico diferencial** es una técnica para estudiar la diferencia de temperatura entre una determinada sustancia y un material de referencia en función del tiempo o de la temperatura, cuando las dos probetas están sometidas a regímenes de temperatura idénticos en un ambiente calentado o enfriado a velocidad controlada, permitiendo establecer un gráfico con la diferencia de temperatura en ordenadas (o bien la variación de energía térmica) y el tiempo o la temperatura en abscisas.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En general los catalizadores muestran características similares (Tabla 5.4), particularmente teniendo en cuenta el alto contenido de fósforo en su composición que conduce a una liberación de ácido fosfórico luego de su descomposición. No obstante sus solubilidades en agua son marcadamente diferentes: el polifosfato de amonio A tiene un valor de 4,2 g/100 g a 25 °C mayor que el correspondiente al catalizador B (1,1 g/100 g) a la misma temperatura.

Las curvas de análisis termogravimétrico obtenidas con el detector Shimadzu TGA-50 H (en atmósfera de argón a 10 °C/min, celda de alumina) se observan en las Figuras 5.2 y 5.3, ambos catalizadores demostraron alta estabilidad térmica en el rango de descomposición inicial (inferior a los 200 °C); luego se observa una pérdida gradual de peso disminuyendo su intensidad a los 500 °C y en el límite del análisis termogravimétrico (temperaturas superiores a los 800 °C) el peso comienza a nivelarse en ambos casos. Finalmente, en todo el rango de temperatura de ensayo, el catalizador B mostró una estabilidad térmica superior al catalizador A.

La Figura 5.4 muestra el mecanismo químico teórico de ambos agentes deshidratantes durante la combustión; para simplificar la composición se expresa $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Tabla 5.4
Características del polifosfato de amonio

Propiedades	Catalizador A	Catalizador B
Presentación	Polvo blanco	Polvo blanco
Fósforo, % P	31,4	29,1
Nitrógeno, % N	14,3	13,8
Solub. en agua a 25 °C, %	4,2	1,1
pH de la solución saturada	6,6	5,8

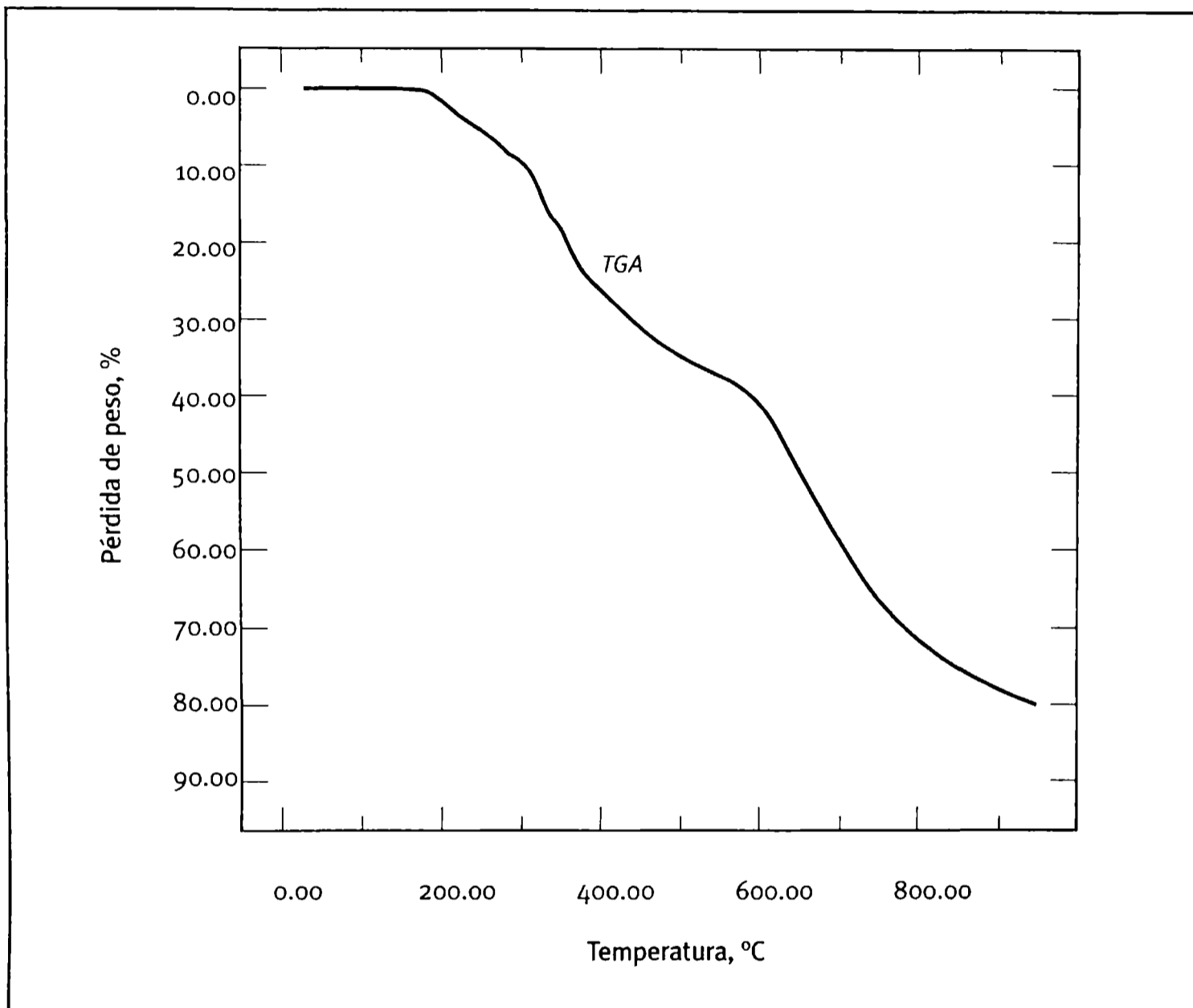


Figura 5.2

**Análisis termogravimétrico (TGA) de polifosfato de amonio A
(velocidad de calentamiento 10 °C/min; 30 ml Argón/min).**

Nota: Este análisis fue realizado en un trabajo anterior por los integrantes del grupo de trabajo.

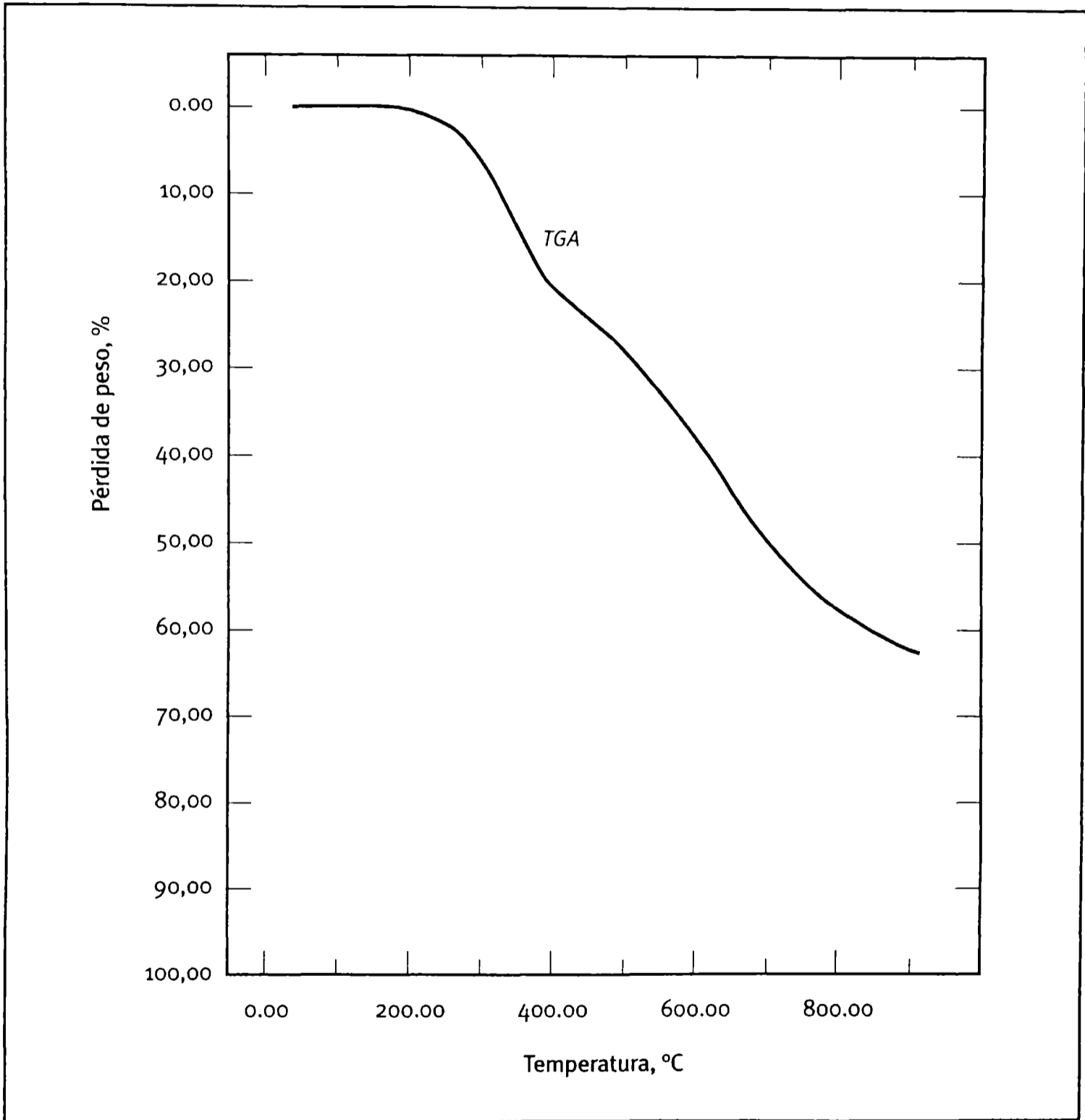
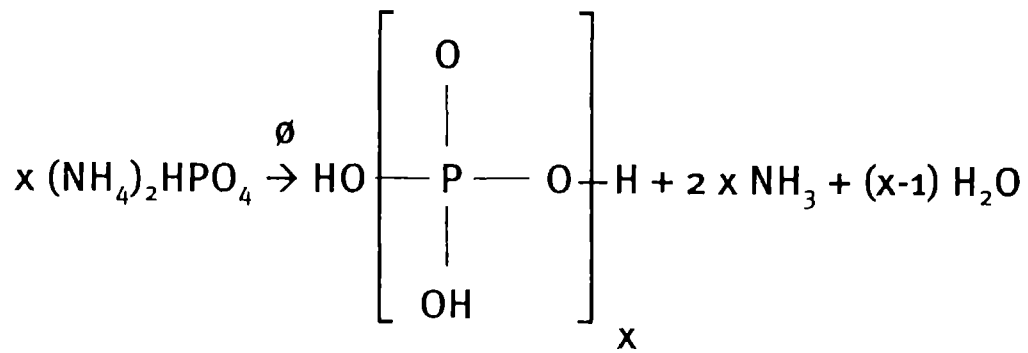


Figura 5.3

Análisis termogravimétrico (TGA) de polifosfato de amonio B
(velocidad de calentamiento 10 °C/min; 30 ml Argón/min).



ácido polifosfórico

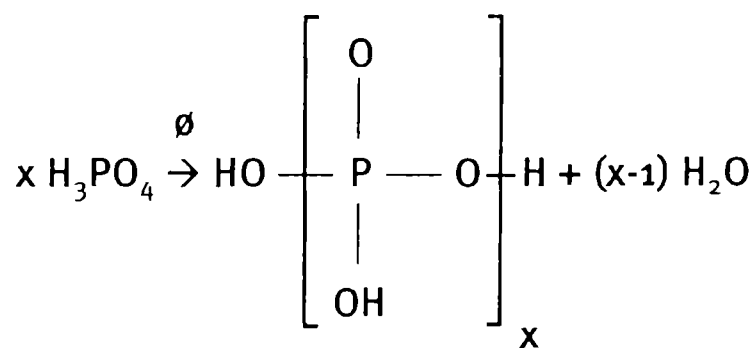
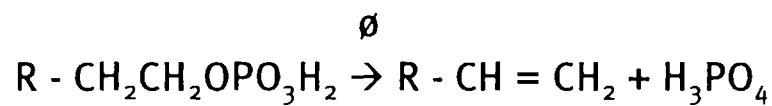
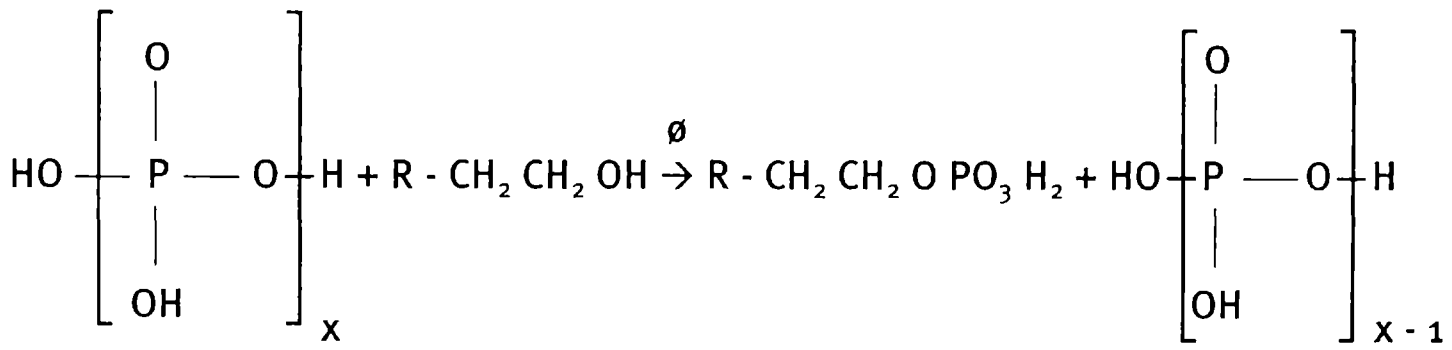


Figura 5.4

Reacciones teóricas entre el catalizador y el agente carbonífero.

5.4 ANÁLISIS TÉRMICO DE LOS PIGMENTOS

Las determinaciones de las temperaturas endotérmicas y exotérmicas de reacción de los pigmentos inorgánicos fue realizada empleando un analizador térmico diferencial Shimadzu (DTA) programado a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de Argón. Se realizaron también análisis termogravimétricos (TGA) sobre los pigmentos en condiciones similares a las mencionadas para los catalizadores.

La alúmina micronizada y estabilizada es un polvo blanco, que puede ser considerada desde un punto de vista ignífugo como un óxido de aluminio combinado con tres moléculas de agua de hidratación (34,6 % en peso). La alúmina hidratada frente a la acción del fuego absorbe energía térmica para la liberación de las moléculas de agua, controlando así la propagación de la energía de activación necesaria para la evolución de la conflagración. Las curvas de DTA y TGA se observan en las Figuras 5.5 y 5.6, respectivamente; la primera de ellas indica la presencia de tres regiones de actividad endotérmica perfectamente definidas correspondientes a la liberación del agua de hidratación mientras que la segunda muestra un elevado porcentual de material remanente al final del ciclo térmico. Con relación a experiencias previas con alúmina hidratada de 4,2 μm de diámetro medio, se observa en el pigmento micronizado y estabilizado empleado en este trabajo una mayor velocidad de pérdida del agua de hidratación, probablemente debido al menor tamaño de partícula (mayor área específica).

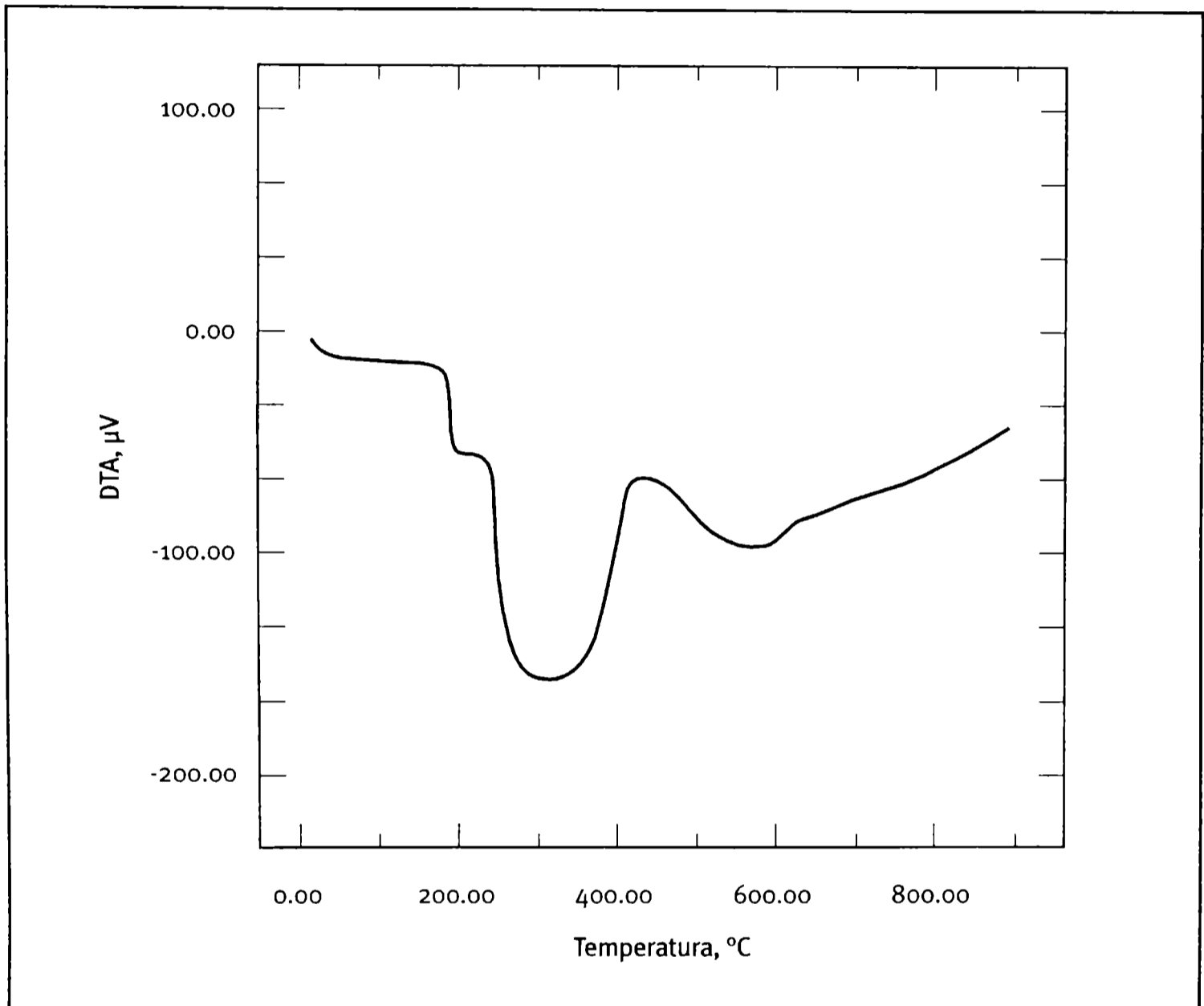


Figura 5.5

Análisis térmico diferencial (DTA) de la alúmina hidratada micronizada (velocidad de calentamiento 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 30 ml Argón/ min ; peso de la muestra 20,25 mg).

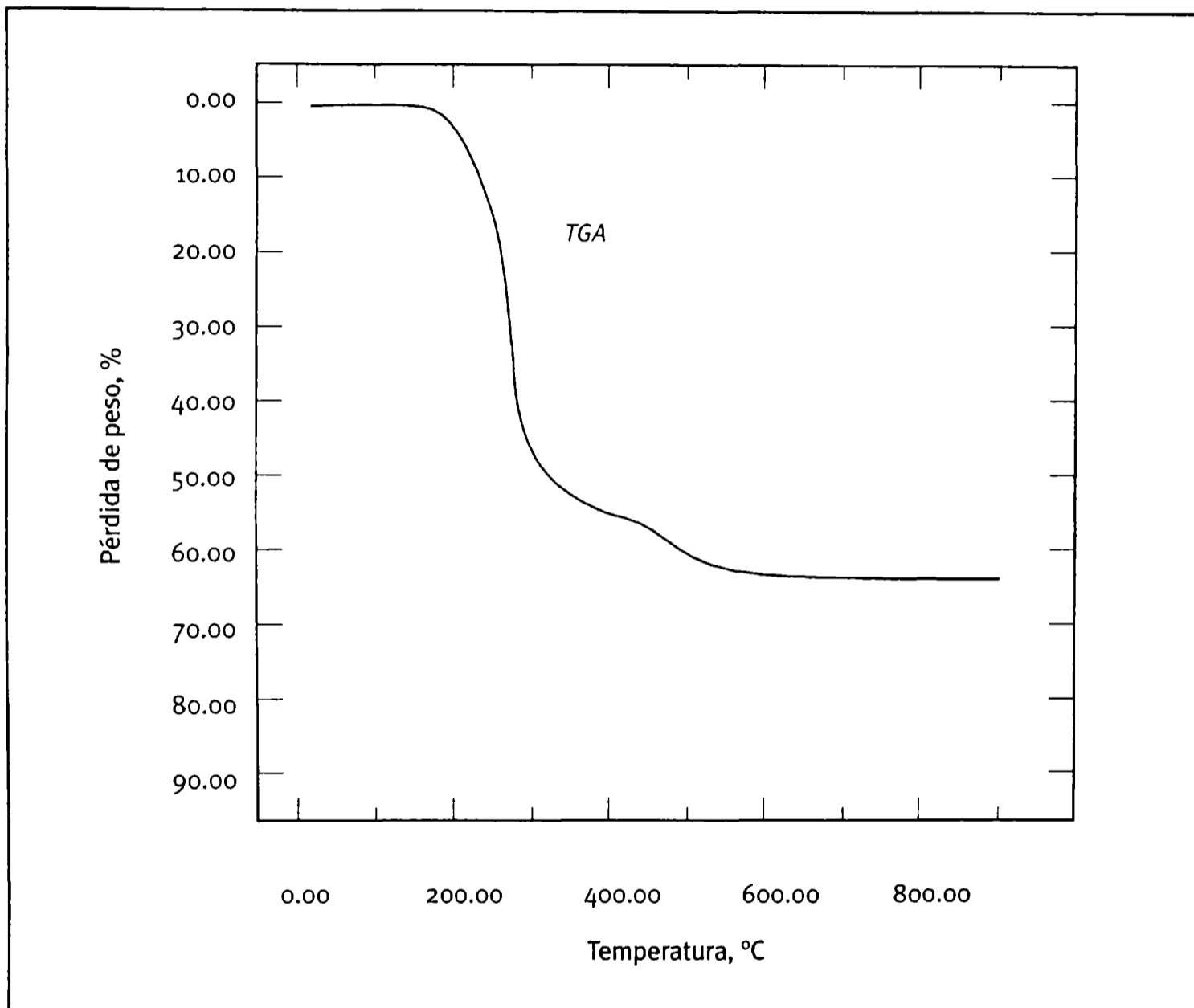


Figura 5.6

Análisis termogravimétrico (TGA) de alúmina hidratada

(velocidad de calentamiento 10 °C/min; 30 ml Argón/min).

Por su parte, el metaborato de bario micronizado y estabilizado mostró en el análisis térmico diferencial (DTA) un perfil que indica la ausencia de un comportamiento marcadamente endo o exotérmico en el rango de temperaturas entre 0 y 800 °C. El análisis termogravimétrico corroboró la elevada estabilidad térmica, es decir la falta de reacciones de descomposición a elevadas temperaturas (85 % de peso remanente a 800 °C). Sin embargo, este pigmento presenta una significativa acción en fase sólida, similar a todos los compuestos de boro: su fusión por acción del calor conduce a una capa vidriosa altamente impermeable al pasaje de oxígeno (limita su acceso a la superficie de un sustrato combustible).

Ensayos de laboratorio y la consulta de la bibliografía especializada indican que ambos pigmentos exhiben muy baja solubilidad en agua y por lo tanto no pueden ser lixiviados desde la película cuando ésta se encuentra expuesta al exterior o en ambientes muy húmedos.

Finalmente, el óxido de hierro micáceo empleado como pigmento en todas las formulaciones otorga una elevada estabilidad química y física a la película ya que los ensayos de TGA muestran un alto peso remanente a 800 °C, Figura 5.7. Además, es insoluble en agua y ello asegura su permanencia en la película durante su exposición en servicio.

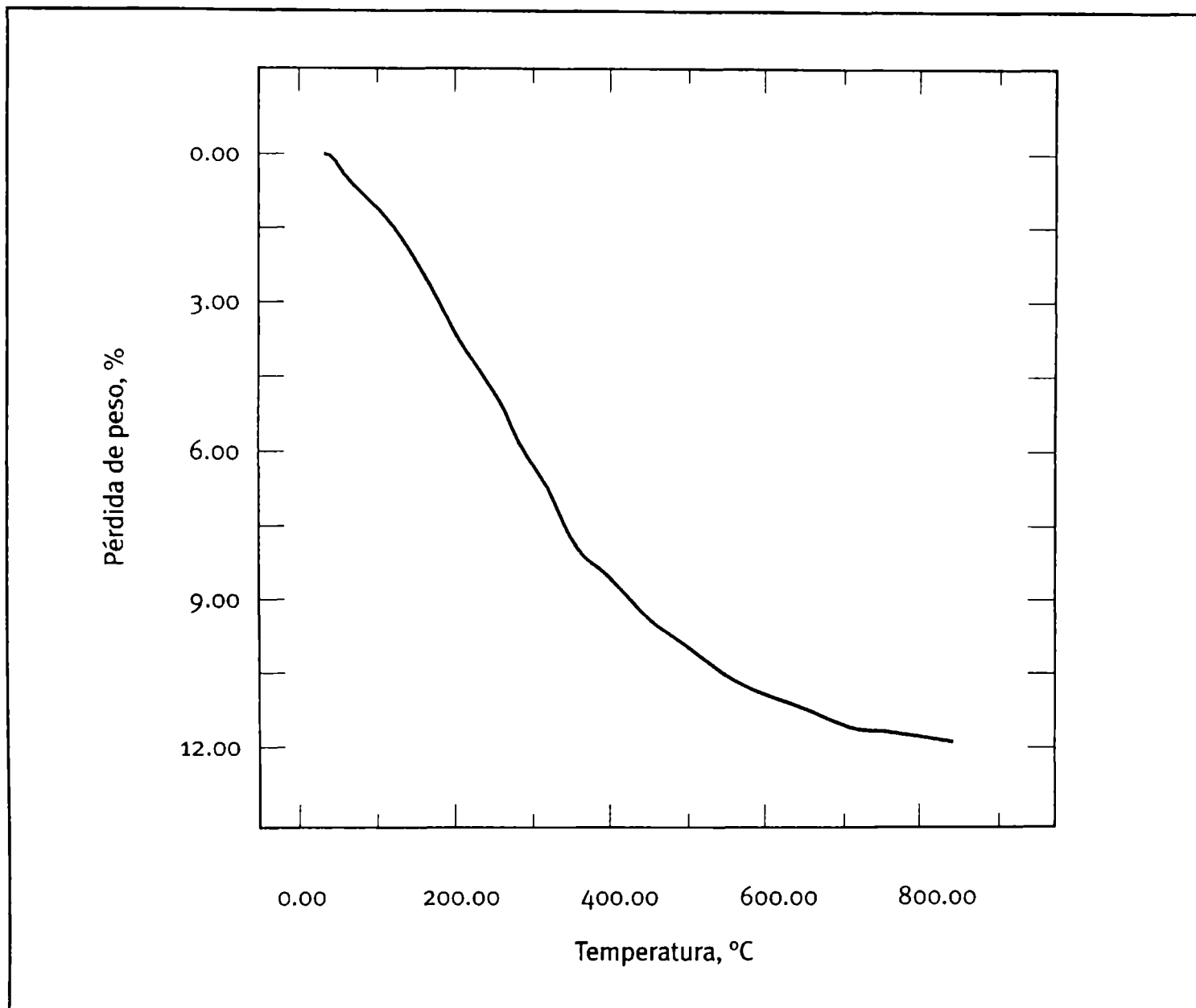


Figura 5.7

Análisis termogravimétrico (TGA) del óxido de hierro micáceo (velocidad de calentamiento 10 °C/min; 30 ml Argón/min).

5.5 ENSAYO EN CÁMARA DE HUMEDAD RELATIVA 100 %

Se evaluó el grado de ampollado y adhesión de la película sobre paneles metálicos pintados ensayados en cámara de humedad relativa 100 %, durante 800 horas. Los valores promedio se indican en la Tabla 5.5.

Se determinó el grado de ampollamiento de acuerdo a la Norma ASTM D 714. El tamaño de la ampolla se califica con patrones de referencia que van desde 10 hasta 0; donde 10 representa la ausencia de ampollado, 8 ampollas pequeñas fácilmente visibles al ojo desnudo, 6, 4 y 2 indican progresivamente un aumento del tamaño. La frecuencia se define cualitativamente, siendo F (poco), M (medio), MD (medio denso) y D (denso). El ampollado observado es correlacionado con el fenómeno osmótico, esto es el ampollado desarrollado exclusivamente por la difusión de agua a través de la película de pintura, pero no por oxidación.

Como era de esperar, la resistencia al ampollamiento fue significativa, debido a la alta permeabilidad demostrada por las pinturas formuladas con altos valores de PVC: en estas películas el agua escapa rápidamente al exterior evitando la reducción de la adhesión de la película.

Se empleó un Elcometer Tester Modelo 106 para determinar la adhesión de las películas. Una probeta de aluminio es pegada a la película de pintura en ensayo y posteriormente se la somete a una tensión que aumenta en forma progresiva, a velocidad constante, hasta su desprendimiento: la aguja indicadora mantiene el valor de la tensión máxima alcanzada. Se realizaron alrededor de 10 determinaciones a temperatura ambiente (20 ± 2 °C) para cada pintura intumescente a fin de minimizar la dispersión de los resultados. Los valores de fractura fueron expresados con relación a la pintura original (unidad adimensional), Tabla 5.5.

Los resultados muestran altos valores de adhesión de película; el rango varía entre 0,6 y 1,0 , esto significa que las pinturas retienen entre 60-100 % del valor original de fractura luego de su envejecimiento. Dado que todos los paneles pintados mostraron un comportamiento razonable en ambos ensayos realizados luego de su envejecimiento, todas las pinturas fueron seleccionadas para su evaluación frente al fuego.

Tabla 5.5

Grado de ampollamiento y adhesión de películas envejecidas (1)

Pintura	Grado de ampollamiento (2)	Adhesión de la película (3)
1IA-52	8-F	0,6
1IA-57	9-F	0,8
1IA-62	10	1,0
1IB-50	8-F	0,7
1IB-55	9-F	0,8
1IB-60	10	1,0
1IIA-54	9-F	0,7
1IIA-59	10	0,8
1IIA-64	10	1,0
1IIB-54	9-F	0,7
1IIB-59	9-F	0,9
1IIB-64	10	1,0
2IA-47	8-F	0,6
2IA-52	9-F	0,7
2IA-57	10	0,8
2IB-45	8-F	0,7
2IB-50	8-F	0,7
2IB-55	10	0,9
2IIA-47	9-F	0,6
2IIA-52	9-F	0,6
2IIA-57	10	0,8
2IIB-46	8-F	0,7
2IIB-51	9-F	0,8
2IIB-56	10	0,9

(1) Cámara de humedad relativa 100 % (ASTM D 2247-92), 800 horas

(2) ASTM D 714-87

(3) Elcometer Tester Model 106; relativo a la muestra original sin envejecer (adimensional)

Tabla 5.5 (continuación)

Grado de ampollamiento y adhesión de películas envejecidas (1)

Pintura	Grado de ampollamiento (2)	Adhesión de la película (3)
3IA-44	8-F	0,6
3IA-49	9-F	0,7
3IA-54	10	0,8
3IB-42	9-F	0,7
3IB-47	9-F	0,7
3IB-52	9-F	0,8
3IIA-43	8-F	0,8
3IIA-48	8-F	0,8
3IIA-53	10	0,8
3IIB-42	8-F	0,6
3IIB-47	9-M	0,7
3IIB-52	9-F	0,8
4IA-45	9-F	0,7
4IA-50	10	0,7
4IA-55	10	0,9
4IB-43	9-F	0,7
4IB-48	9-F	0,8
4IB-53	9-F	0,9
4IIA-45	8-F	0,7
4IIA-50	9-F	0,8
4IIA-55	9-F	0,9
4IIB-44	9-F	0,8
4IIB-49	10	0,9
4IIB-54	10	1,0
Pintura alquídica comercial	4-D	0,4

(1) Cámara de humedad relativa 100 % (ASTM D 2247-92), 800 horas

(2) ASTM D 714-87

(3) Elcometer Tester Model 106; relativo a la muestra original sin envejecer (adimensional)

5.6 RESULTADOS DE REACCIÓN AL FUEGO

5.6.1 INDICE LÍMITE DE OXÍGENO

Los resultados experimentales correspondientes al ensayo LOI se muestran en la Tabla 5.6 ; todas las muestras fueron ensayadas por duplicado a temperatura ambiente, mostrando un comportamiento autoextinguible dado que los índices LOI fueron superiores al límite fijado en forma experimental (28 %) para este tipo de cámara.

Este ensayo no permitió establecer la influencia de las diferentes variables de formulación consideradas ya que todas las pinturas mostraron un excelente comportamiento.

5.6.2 ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

La calificación y clasificación de las pinturas fue realizada de acuerdo a la Tabla I del Anexo I. Los resultados promedio de las exposiciones a la llama en forma intermitente se muestran en la Tabla 5.7.

Todas las pinturas experimentales mostraron una significativa intumescencia y un desarrollo uniforme. En algunos casos se observó una ligera depresión atribuible a la presión generada por la llama: la capa aislante permaneció firmemente adherida al sustrato en todos los paneles.

Tabla 5.6

Índice de Oxígeno Límite, LOI (*)

Pintura	LOI,%	Pintura	LOI,%
1IA-52	42	3IA-44	40
1IA-57	45	3IA-49	42
1IA-62	> 50	3IA-54	48
1IB-50	45	3IB-42	42
1IB-55	48	3IB-47	44
1IB-60	> 50	3IB-52	46
1IIA-54	48	3IIA-43	46
1IIA-59	> 50	3IIA-48	49
1IIA-64	> 50	3IIA-53	> 50
1IIB-54	> 50	3IIB-42	> 50
1IIB-59	> 50	3IIB-47	> 50
1IIB-64	> 50	3IIB-52	> 50
2IA-47	40	4IA-45	41
2IA-52	43	4IA-50	43
2IA-57	> 50	4IA-55	> 50
2IB-45	43	4IB-43	43
2IB-50	45	4IB-48	46
2IB-55	> 50	4IB-53	> 50
2IIA-47	44	4IIA-45	46
2IIA-52	46	4IIA-50	48
2IIA-57	> 50	4IIA-55	> 50
2IIB-46	45	4IIB-44	42
2IIB-51	48	4IIB-49	46
2IIB-56	> 50	4IIB-54	49

(*) Velocidad de flujo de gases, 4,0 cm. s⁻¹

Con respecto a la altura media de la intumescencia, se determinó que las muestras con el nivel más bajo de pigmentación (PVC inferior en 10 % al CPVC) mostraron valores entre 6 y 10 mm, con el contenido intermedio (PVC inferior en un 5 % al valor crítico) la intumescencia oscila entre 10 y 14 mm y finalmente con un PVC similar al CPVC la altura de la intumescencia fue máxima, ya que estuvo comprendida entre 15 y 20 mm, Tabla 5.7. La Figura 5.8 muestra un panel con un elevado comportamiento en el ensayo de llama intermitente.

Los resultados también indican un ligero mejor rendimiento de la pigmentación 1 que incluye óxido de hierro micáceo solamente; sin lugar a dudas, la estabilidad de la intumescencia que imparte su estructura laminar prevaleció sobre la reacción endotérmica frente al fuego de la alúmina hidratada y también sobre la acción característica aislante de los compuestos de boro.

En lo referente a la fuente de carbono del sistema, indudablemente el indicado como II (monoéter del trimetilol propano y el pentaeritritol) exhibió una respuesta frente a la llama intermitente sensiblemente superior al denominado I (pentaeritritol).

Cabe mencionar que todas las muestras fueron calificadas en los ensayos como Clase A o B, siendo su comportamiento superior al de la pintura alquídica comercial seleccionada como referencia o Clase E, Figura 5.9.

Además, el tipo de catalizador mostró una significativa influencia sobre la resistencia al fuego de la película expuesta en condiciones de humedad severa. Las pinturas formuladas con polifosfato de amonio B fueron las que mostraron mejores rendimientos: la totalidad de ellas fue calificada clase A y en todos los casos su comportamiento de resistencia al fuego fue superior al mostrado por las muestras que contenían polifosfato de amonio A en su composición.

Sin ninguna duda, una importante consideración en el rendimiento de la protección térmica de una pintura es su habilidad de mantener sus propiedades durante la exposición a la humedad o agua. La degradación de la película ocasionada por la lixiviación o extracción del agente intumescente por el agua generalmente modifica el proceso de expansión, disminuyendo la efectividad térmica de las pinturas intumescentes. A pesar de las propiedades similares de ambos agentes deshidratantes empleados en este estudio, la menor solubilidad en agua del catalizador B, comparado con A, lo convierte en el material preferido para la formulación de pinturas que deben proporcionar buenos comportamientos en condiciones de humedad.

Además, la estabilidad térmica del polifosfato de amonio B genera una gruesa capa de aislación y por lo tanto, efectiva protección.

Tabla 5.7

Resultados del ensayo de llama intermitente

Pintura	Valor promedio	Intumescencia, mm	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
1IA-52	255	7	Aprobado	Clase B
1IA-57	270	11	Aprobado	Clase B
1IA-62	300	15	Aprobado	Clase A
1IB-50	310	8	Aprobado	Clase A
1IB-55	320	10	Aprobado	Clase A
1IB-60	> 350	16	Aprobado	Clase A
1IIA-54	260	10	Aprobado	Clase B
1IIA-59	280	13	Aprobado	Clase B
1IIA-64	320	19	Aprobado	Clase A
1IIB-54	305	12	Aprobado	Clase A
1IIB-59	340	16	Aprobado	Clase A
1IIB-64	> 350	20	Aprobado	Clase A
2IA-47	265	7	Aprobado	Clase B
2IA-52	305	10	Aprobado	Clase A
2IA-57	320	16	Aprobado	Clase A
2IB-45	285	7	Aprobado	Clase B
2IB-50	310	10	Aprobado	Clase A
2IB-55	> 350	16	Aprobado	Clase A
2IIA-47	285	10	Aprobado	Clase B
2IIA-52	325	14	Aprobado	Clase A
2IIA-57	335	18	Aprobado	Clase A
2IIB-46	300	11	Aprobado	Clase A
2IIB-51	320	15	Aprobado	Clase A
2IIB-56	> 350	20	Aprobado	Clase A
Referencia *	2	0	No Aprobado	Clase E

* Pintura alquídica comercial (referencia)

Tabla 5.7 (continuación)

Resultados del ensayo de llama intermitente

Pintura	Valor promedio	Intumescencia, mm	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
3IA-44	255	6	Aprobado	Clase B
3IA-49	270	10	Aprobado	Clase B
3IA-54	310	15	Aprobado	Clase A
3IB-42	290	7	Aprobado	Clase B
3IB-47	315	11	Aprobado	Clase A
3IB-52	> 350	16	Aprobado	Clase A
3IIA-43	270	10	Aprobado	Clase B
3IIA-48	285	12	Aprobado	Clase B
3IIA-53	320	18	Aprobado	Clase A
3IIB-42	310	10	Aprobado	Clase A
3IIB-47	330	13	Aprobado	Clase A
3IIB-52	> 350	20	Aprobado	Clase A
4IA-45	260	8	Aprobado	Clase B
4IA-50	300	10	Aprobado	Clase A
4IA-55	320	15	Aprobado	Clase A
4IB-43	260	9	Aprobado	Clase B
4IB-48	310	12	Aprobado	Clase A
4IB-53	340	17	Aprobado	Clase A
4IIA-45	305	10	Aprobado	Clase A
4IIA-50	315	13	Aprobado	Clase A
4IIA-55	335	19	Aprobado	Clase A
4IIB-44	305	10	Aprobado	Clase A
4IIB-49	330	14	Aprobado	Clase A
4IIB-54	> 350	20	Aprobado	Clase A
Referencia *	2	0	No Aprobado	Clase E

* Pintura alquídica comercial (referencia)

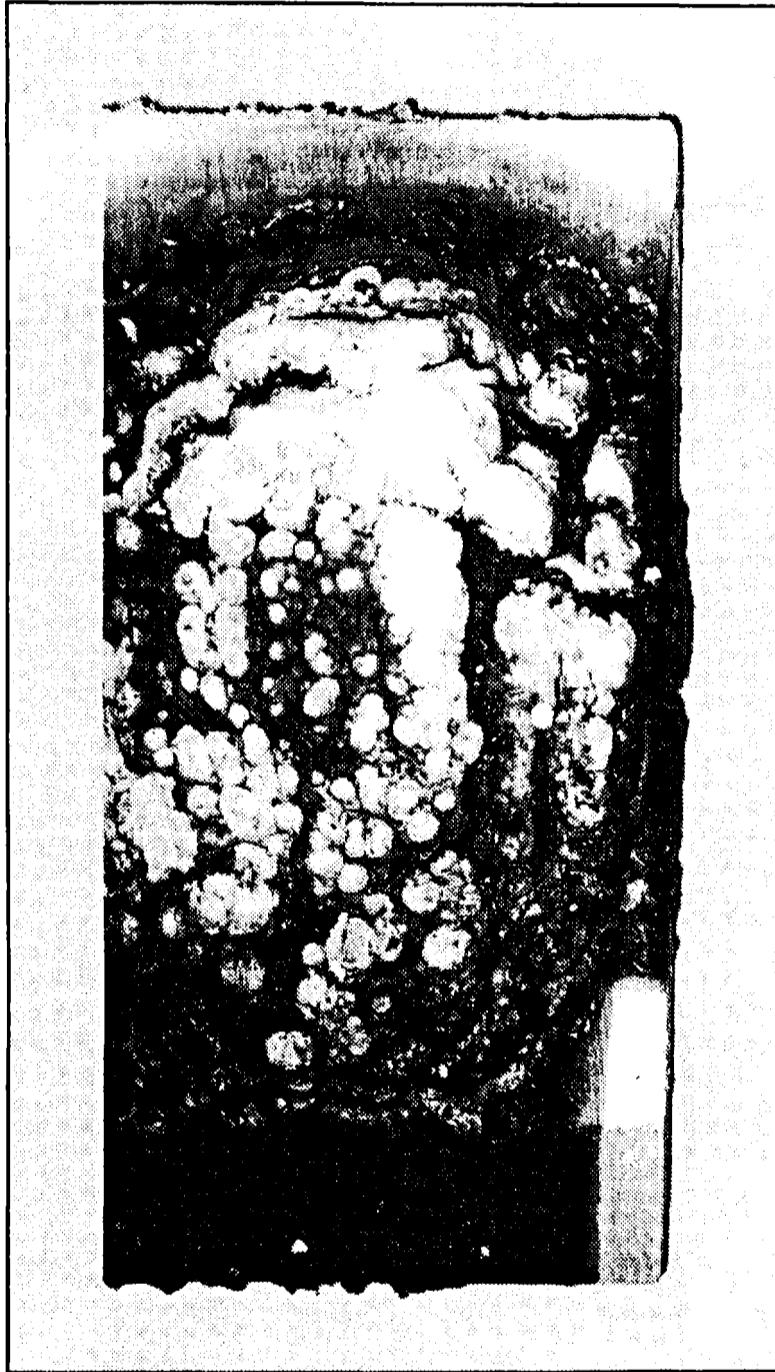


Figura 5.8

Panel pintado con la muestra 1IB-64 luego de realizado el ensayo de llama intermitente.



Figura 5.9

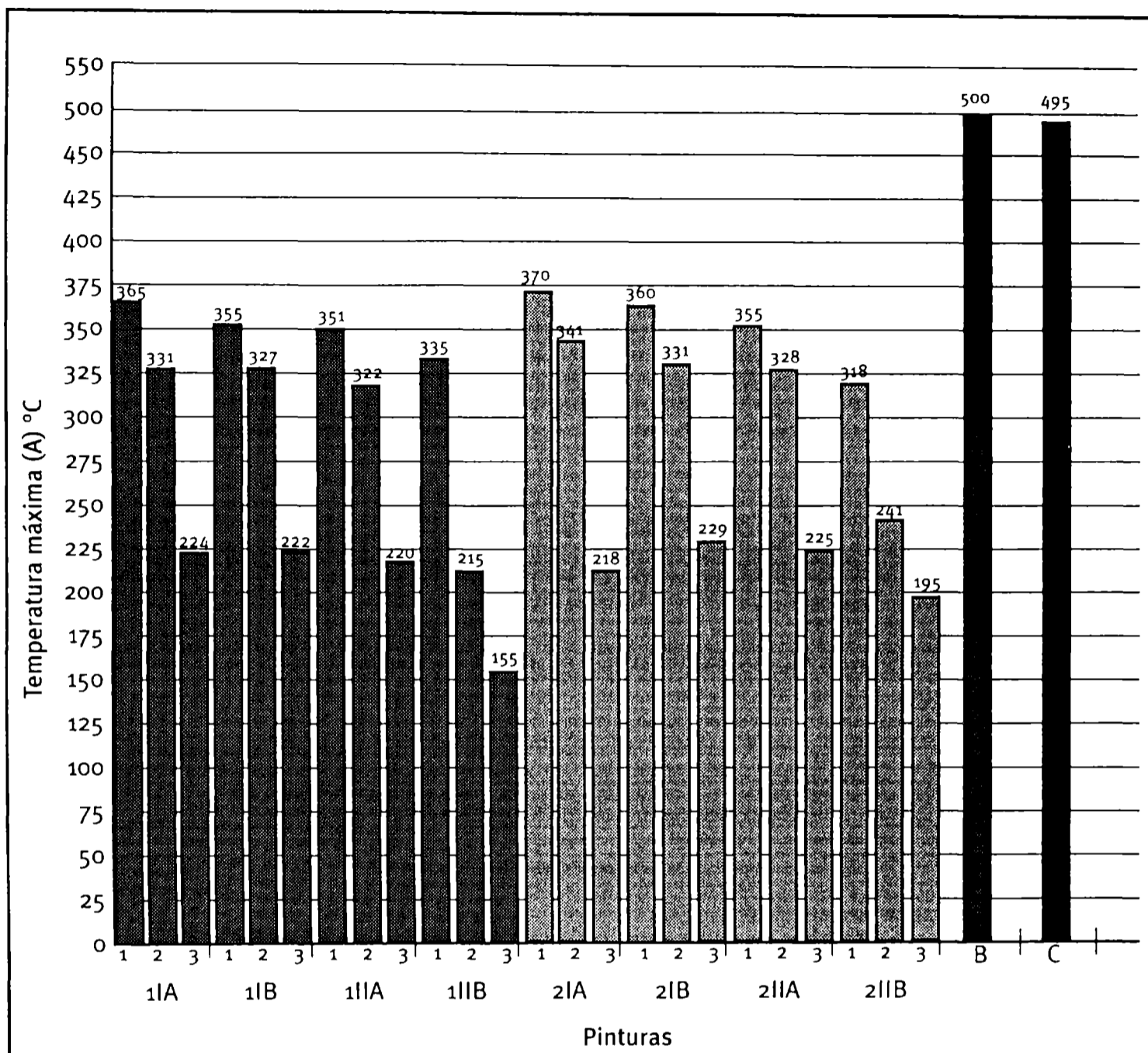
Panel de referencia protegido con una pintura alquídica comercial
luego de realizado el ensayo de llama intermitente.

5.6.3 ENSAYO DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Los resultados se presentan en la Figura 5.10 ; en todos los casos se observa que la aislación térmica generada por la capa intumescida formada en el frente de los paneles luego del ensayo, condujo a temperaturas inferiores respecto de las obtenidas con el panel desnudo y la pintura de referencia, en las mismas condiciones de ensayo.

Desde el punto de vista mencionado, algunas de las pinturas con una significativa altura media de la intumescencia (Tabla 5.7) cumplieron con el objetivo, ya que mostraron en la parte posterior de los paneles temperaturas máximas inferiores al límite fijado (250 °C) para alcanzar la calificación de Aprobado.

Los valores obtenidos en estas experiencias confirman las conclusiones alcanzadas en el ensayo de llama intermitente respecto de la influencia del PVC, la pigmentación, el tipo de catalizador y la fuente de carbono. La Figura 5.11 muestra el comportamiento superior de la pintura 1IB-64 respecto de la pintura 1IB-54; la Figura 5.12 evidencia la mayor eficiencia de la pintura 4IB-64 (monoéter del trimetilol propano y del pentaeritritol) sobre la pintura 4IB-64 (pentaeritritol) y finalmente la Figura 5.13 indica la conductividad térmica que le confiere el generador de ácido inorgánico, pintura 4IB-64 (catalizador B) y 4IIA-64 (catalizador A).



A. 30 min de calentamiento, contracara del panel, promedio de 10 ensayos.

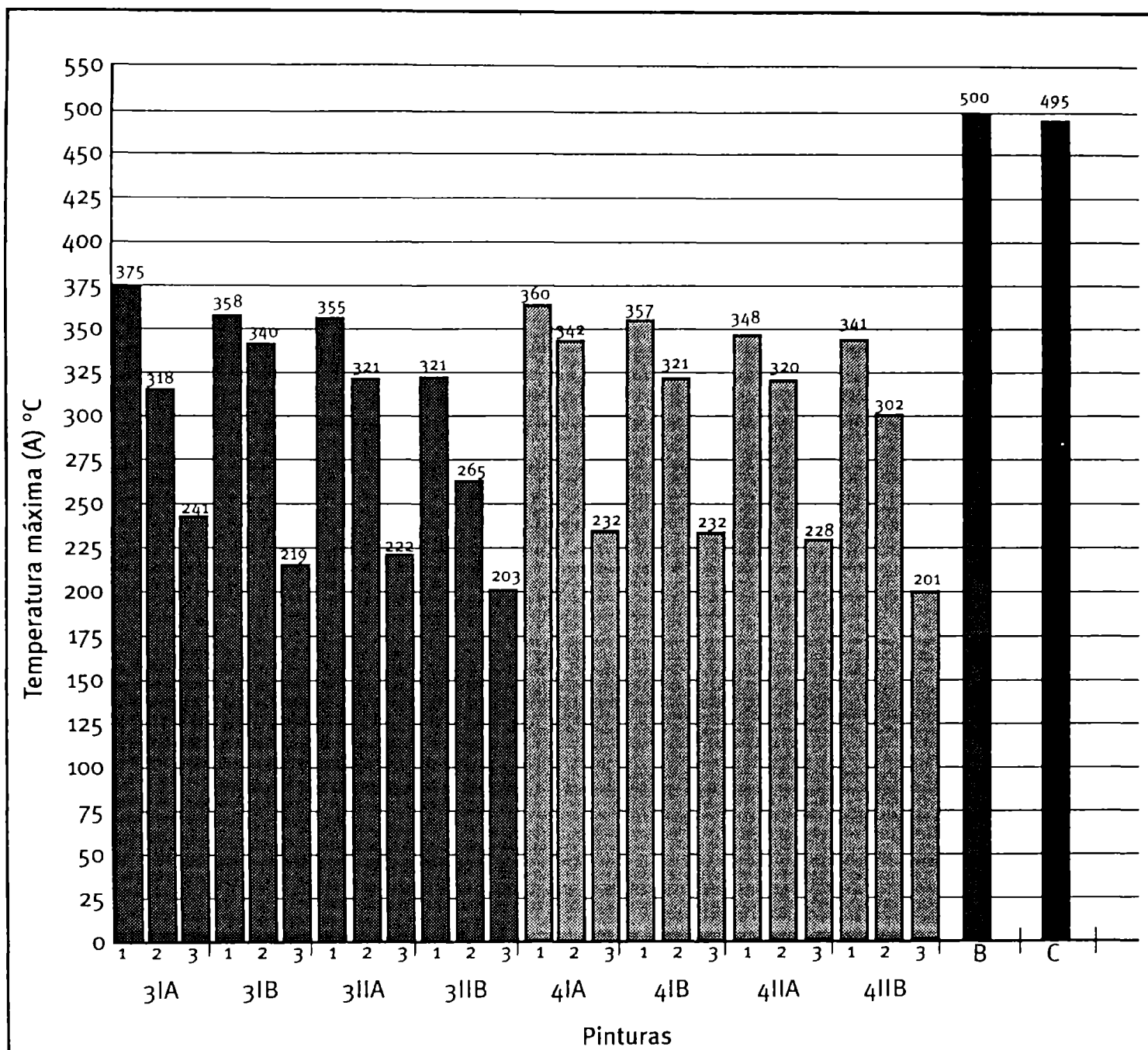
B. Panel desnudo

C. Pintura alquídica comercial

Nota: 1, 2 y 3 indican respectivamente el valor inferior, medio y mayor de los PVC considerados.

Figura 5.10

Ensayo de conductividad térmica.



A. 30 min de calentamiento, contracara del panel, promedio de 10 ensayos.

B. Panel desnudo

C. Pintura alquídica comercial

Nota: 1, 2 y 3 indican respectivamente el valor inferior, medio y mayor de los PVC considerados.

Figura 5.10 (continuación)

Ensayo de conductividad térmica.

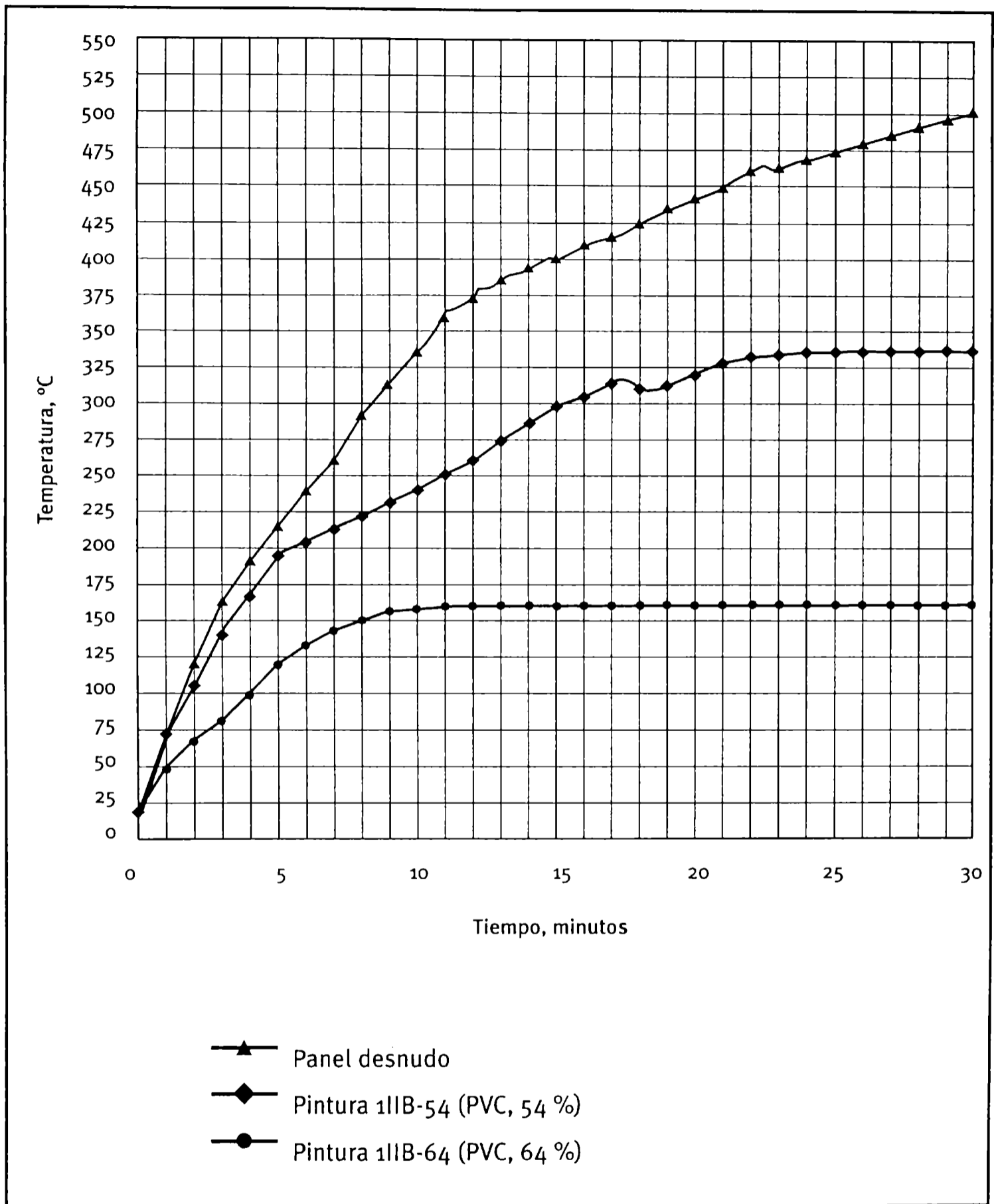


Figura 5.11
 Influencia de la concentración de pigmento en volumen (PVC)
 sobre la conductividad térmica.

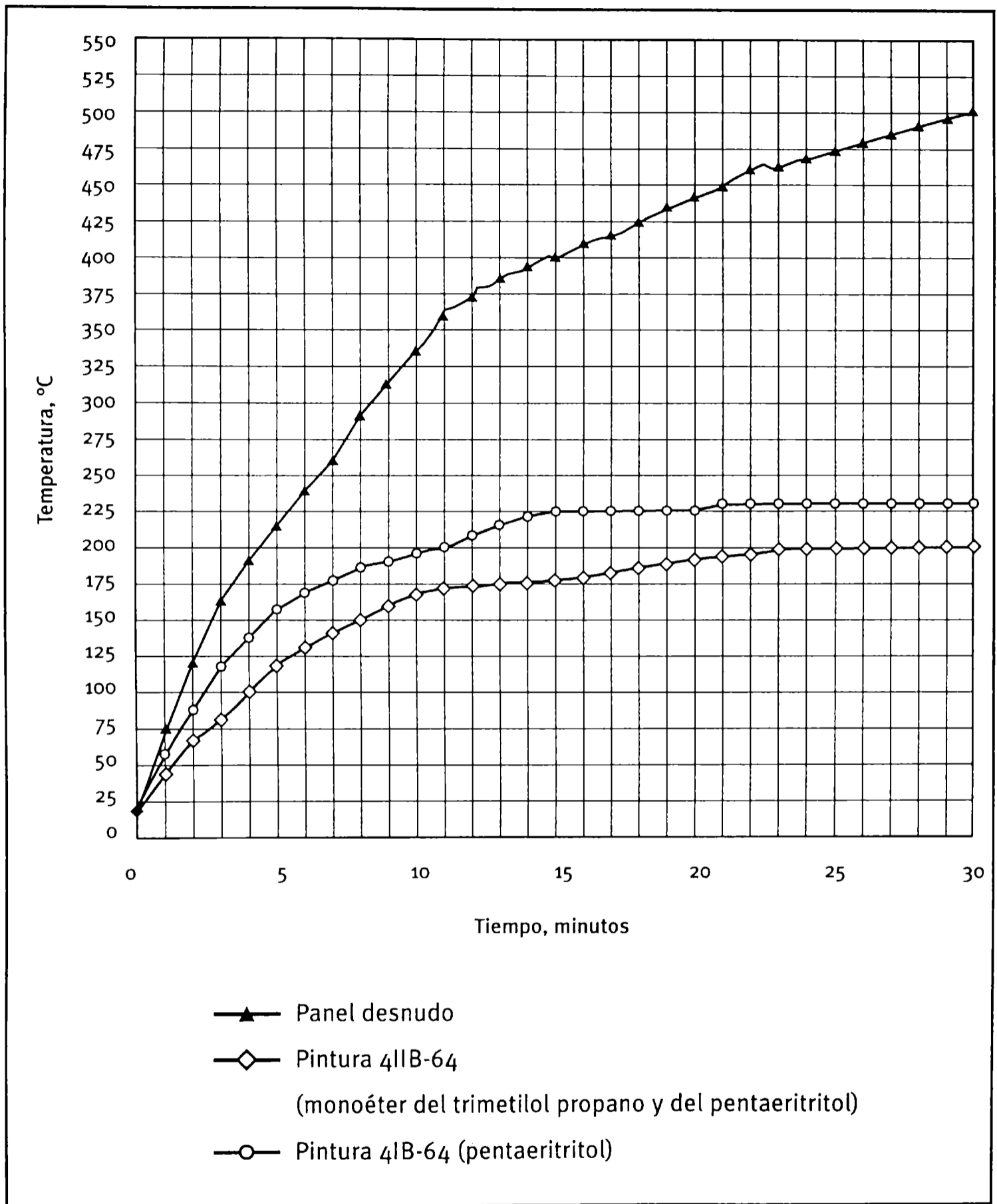


Figura 5.12

Influencia de la fuente de carbono sobre la conductividad térmica.

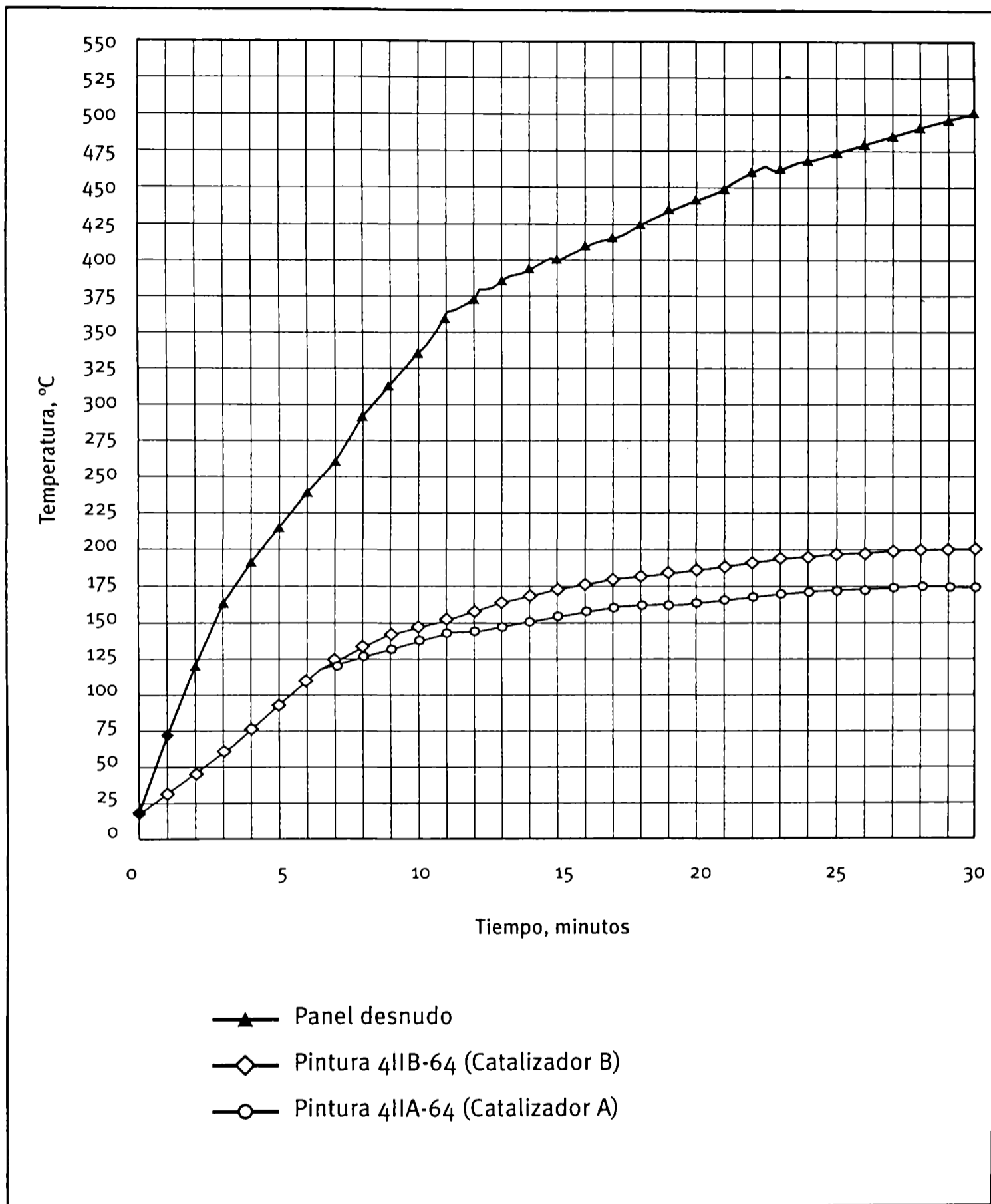


Figura 5.13

Influencia del tipo de agente generador del ácido inorgánico esterificante.

5.7 CONCLUSIONES

1. El rendimiento de cualquier pintura intumescente depende de su habilidad en conservar sus propiedades físicas durante la exposición a la humedad o agua. El medio puede deteriorar la película y lixiviar o extraer algunos componentes disminuyendo su efectividad térmica. El polifosfato de amonio B fue seleccionado como catalizador por su alta estabilidad térmica y su menor solubilidad en agua que el catalizador A.

2. Los ensayos de laboratorio demostraron la influencia de la concentración de pigmento en volumen sobre la resistencia al fuego. Se observó a través de los resultados de las pinturas intumescentes que la eficiencia fue superior para composiciones con el PVC creciente hasta alcanzar el CPVC. No fueron considerados valores de PVC por encima del valor crítico, ya que su influencia sobre determinadas propiedades en servicio son importantes.

3. La variable pigmentación no ejerció una influencia muy significativa; sin embargo, el tipo 1 basado sólo en óxido de hierro micáceo demostró un comportamiento ligeramente superior.

4. Los resultados indican que la fuente de carbono también ejerció una influencia significativa; en este caso, el monoéter del trimetilol propano y del pentaeritritol demostró una mayor eficiencia que el pentaeritritol (mayor grado de intumescencia).

ANEXO I

PINTURAS INTUMESCENTES

RESISTENCIA A LA LLAMA INTERMITENTE DE UN MECHERO BUNSEN

PROPUESTA DE NORMA

A. Objetivo

Determinar la resistencia a la llama intermitente de películas de pinturas aplicadas sobre un sustrato combustible.

B. Probetas

B.1 Material, forma y dimensiones. Las probetas para ensayo de pinturas intumescentes que se aplicarán en servicio sobre un sustrato combustible deberán construirse con el mismo tipo de material de base mientras que aquéllas que se emplearán sobre una superficie metálica o bien sobre un sustrato no conocido deberán elaborarse de *Araucaria angustifolia*, sin imperfecciones, estacionadas en ambiente de laboratorio durante 6 meses como mínimo. En todos los casos las probetas tendrán forma de prisma rectangular, de 200 x 100 x 10 mm.

B.2 Número de ensayos. Se realizarán determinaciones por triplicado.

B.3 Aplicación de la pintura. La pintura en examen se aplicará sobre toda la superficie de las probetas preparadas según B.1 empleando pincel o soplete sin aire comprimido (IRAM 1174), en ambiente de laboratorio, a una temperatura de 20 ± 2 °C y humedad relativa de 65 ± 5 %.

El fabricante indicará el número de capas, el espesor de película, el tiempo de secado entre capas y el que se deberá dejar transcurrir antes de iniciar

el ensayo, la forma de aplicación y cualquier otro detalle que pueda influir sobre los resultados (por ejemplo envejecimiento previo).

Sobre el sustrato cuidadosamente lijado se aplicará una primera capa de la muestra de pintura diluida al 50 % en peso, empleando para ello el diluyente aconsejado por el fabricante (esta operación tiene por objeto sellar los poros existentes) y posteriormente capas adicionales de la pintura sin diluir, hasta alcanzar 200 ± 20 micrometros de espesor de película seca; se dejará transcurrir 24 horas entre capas y luego de 10 días de la última aplicación, las probetas se colocarán en estufa a $45 - 48$ °C durante 24 horas para eliminar el disolvente retenido.

C. Procedimiento

La probeta, sostenida por una agarradera desde el extremo superior, se dispondrá de tal manera que su eje longitudinal presente una inclinación de 45° con respecto al plano de apoyo, mientras que su eje transversal quedará en posición paralela a este último (horizontal).

El ensayo se llevará a cabo en una cabina adecuada para evitar corrientes de aire. Consistirá en someter el frente inferior de la probeta a la acción intermitente de la llama de un mechero Bunsen dispuesto verticalmente. La llama se ajustará de manera de alcanzar 10 mm de altura del cono azul y el orificio de salida del mechero se dispondrá a 15 mm de la superficie en examen.

La probeta pintada, en la posición antes mencionada, se someterá a la acción de la llama durante 20 segundos, en períodos de descanso de 10 segundos. Se repetirá el ciclo de exposición fuego/reposo si la llama se autoextingue dentro de los 5 segundos de retirado el mechero y la zona carbonizada no excede los 8 cm^2 .

Cuando el número de ciclos de comportamiento autoextinguible alcanza el valor 30 (etapa A), la acción de la llama debe extenderse a 50 segundos con períodos de descanso de 10 segundos (etapa B) y si continúa siendo autoextinguible luego de otros 35 ciclos en las condiciones citadas, la llama se mantendrá en forma constante durante 30 minutos como máximo (etapa C).

Se determina el número de ciclos con comportamiento autoextinguible calificando cada uno de ellos con dos y cuatro puntos para las etapas A y B respectivamente y cinco puntos por cada minuto correspondiente a la etapa C. Luego se calcula la cantidad total por panel y los resultados promedios de los tres ensayos.

La escala para la calificación y clasificación de las pinturas se incluye en la Tabla I.

D. Informe

Se indicará el tipo de material empleado para la preparación de las probetas, el número de capas, el espesor de película, el tiempo de secado entre capas y el transcurrido antes de iniciar los ensayos, la forma de aplicación y cualquier otro aspecto que resulte de interés.

Se incluirá el puntaje obtenido en cada una de las determinaciones y el promedio de los mismos. Se calificará la muestra con **Aprobado** o **No Aprobado** y se clasificará además con la Clase A, B, C, D o E según corresponda.

E. Exigencias

E.1 La pintura que se aplicará en servicio sobre un sustrato metálico deberá presentar una calificación de **Aprobado** y como mínimo una clasificación **Clase B**.

E.2 La pintura que se aplicará en servicio sobre un sustrato combustible deberá presentar una calificación de **Aprobado** y una clasificación **Clase A**.

TABLA I
CLASIFICACIÓN DE LAS PINTURAS

Puntaje promedio en ensayo de llama intermitente	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
300 o más	Aprobado	Clase A
200 a 299	Aprobado	Clase B
150 a 199	Aprobado	Clase C
50 - 149	No aprobado	Clase D
49 o menos	No aprobado	Clase E

Nota: Esta propuesta de Norma está basada en experiencias previas desarrolladas por el grupo de trabajo.

ANEXO II

PINTURAS INTUMESCENTES

ENSAYO DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

PROPUESTA DE NORMA

A. Objetivo

Determinar la conductividad térmica de paneles metálicos pintados, expuestos a la acción del fuego. Registrando la disminución de la temperatura en la contracara del panel es posible evaluar el grado de aislación térmica producido por la pintura intumescente.

B. Probetas

B.1 Material, forma y dimensiones. Se emplean paneles de acero SAE 1010 de 300 x 300 x 3 mm. El sustrato (grado inicial A) se debe arenar o granallar hasta alcanzar el grado Sa 2 1/2 (SIS 05 59 00-67 Specification) logrando una rugosidad máxima de 30 micrometros, siendo luego desengrasados con tolueno en fase vapor.

B.2 Número de ensayos. Se realizarán determinaciones por triplicado.

B.3 Aplicación de la pintura. La pintura o sistema de pinturas en examen se aplicará sobre la totalidad de una de las caras de las probetas preparadas según B.1 empleando pincel o soplete sin aire comprimido (IRAM 1174), en ambiente de laboratorio, a una temperatura de 20 ± 2 °C y humedad relativa de 65 ± 5 %.

El fabricante indicará el número de capas, el espesor de película, el tiem-

po de secado entre capas y el que se deberá dejar transcurrir antes de iniciar el ensayo, la forma de aplicación y cualquier otro detalle que pueda influir sobre los resultados (por ejemplo, envejecimiento previo).

En caso de no existir una indicación particular del fabricante de la pintura, se aplicará con pincel el número de capas necesarias para obtener un espesor total de película seca de 200 ± 20 micrometros con un intervalo de 24 horas entre capas. Antes de realizar la determinación, los paneles pintados se mantendrán en ambiente de laboratorio durante 10 días y luego en estufa a $40-45$ °C durante 24 horas para eliminar la mezcla solvente remanente.

C. Procedimiento

Un panel desnudo utilizado como referencia se ubica, sostenido convenientemente en forma horizontal, en la cámara (UL 94 Flame Chamber) para evitar corrientes de aire. El sistema de medida (cuatro cuplas termoelectricas) se ubican en la cara superior del panel asegurando un íntimo contacto y distribuidas de tal forma de ubicar las mismas en los vértices de un cuadrado imaginario de 100 mm de lado dispuesto en el centro del panel. La cara inferior se someterá a la acción de la llama de un mechero Bunsen en forma vertical con incidencia de la llama en el centro geométrico del citado cuadrado configurado por las cuatro termocuplas. La llama deberá ajustarse en forma preliminar de manera tal de alcanzar un cono azul de 10 mm de altura; la salida del mechero estará a 15 mm del sustrato metálico.

El panel mencionado se expone a la llama regulando su intensidad si es necesario de manera de cubrir un área de 6 a 8 cm de diámetro generando una temperatura constante de 500 ± 5 °C en la contracara del panel luego de 30 minutos de exposición. Se registra la evolución de la temperatura media con

el tiempo desde el comienzo y se grafica la curva de calibración.

Esta operación se repite exactamente para cada uno de los paneles pintados.

D. Informe

Se indicará el tipo de material empleado para la preparación de las probetas, el método y condiciones de aplicación, el número de capas, el espesor parcial y total de película seca, el tiempo de secado entre capas y el transcurrido antes de iniciar los ensayos y cualquier otro aspecto que resulte de interés.

Se incluirá en el informe la temperatura media alcanzada en las termocupas (cara superior del panel) para cada una de las determinaciones y además el promedio de estas últimas.

E. Exigencias

Se calificará con **Aprobado** la pintura o sistema de pinturas en examen que presente una temperatura media (registrada por las termocupas en la cara posterior de los paneles pintados) inferior a 250 °C durante todo el ensayo (30 minutos). Se informará con **No Aprobado** la muestra que no cumple la citada exigencia.

Nota: Esta propuesta de Norma está basada en experiencias previas desarrolladas por el grupo de trabajo.

► CAPÍTULO 6

**PINTURAS
RETARDANTES
DE LLAMA**

6.1 MECANISMOS DE ACCIÓN

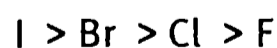
Las pinturas retardantes de llama se caracterizan por su capacidad para producir gases por acción del calor, los que interfieren en las reacciones de propagación de la llama y en la intensidad de la misma.

El componente fundamental es un compuesto halogenado, generalmente en presencia de otro producto ignífugo; ambos, en relaciones cuantitativas adecuadas, presentan habitualmente un efecto sinérgico muy marcado (27).

6.1.1 COMPUESTOS HALOGENADOS

El mecanismo básico de la actividad de los compuestos halogenados se basa en la formación de radicales libres. A temperaturas elevadas liberan hidruros que reaccionan con los radicales hidroxílicos presentes en las llamas, los cuales son muy reactivos, y también con los átomos de hidrógeno activados generando gases incombustibles, por lo que la combustión se detiene por asfixia.

La eficacia de un compuesto halogenado depende pues de su posibilidad de liberar el hidruro a la temperatura de descomposición del material, pudiendo clasificarse de la siguiente forma (27, 81), en función de su aptitud para captar los radicales libres:



El fluor, que es el más eficaz en cuanto a la reacción con radicales libres, forma compuestos extremadamente estables, mientras que los compuestos de iodo son demasiado inestables para ser utilizados como

aditivos, únicamente los compuestos de bromo y de cloro ofrecen una buena combinación de propiedades, siendo en general los de bromo casi dos veces más eficaces que los de cloro.

Por otra parte, los compuestos halogenados aromáticos son menos eficaces que los alifáticos.

La acción de los compuestos halogenados no se limita en general sólo a su actuación en la fase gaseosa, sino que aumentan también el residuo carbonoso durante la pirólisis del polímero, mostrando así una acción ignífuga en la fase sólida parecida a la del fósforo.

6.1.2 EFECTOS SINÉRGICOS

La combinación de dos productos ignífugos puede generar a menudo un efecto ignífugo superior a la suma de los efectos resultantes de la aplicación de ambos productos individualmente. Este efecto sinérgico también se puede obtener incorporando dos elementos ignífugos en la composición química de un agente ignífugo.

Los efectos sinérgicos más conocidos se observan combinando fósforo/nitrógeno; halógeno/antimonio y fósforo/halógeno.

Los dos primeros no corresponden a la definición estricta de sinergismo, ya que el nitrógeno y el antimonio no presentan por sí mismos ningún efecto ignífugo, siendo su acción la de mejorar la actuación del fósforo y del halógeno respectivamente.

La combinación fósforo/halógeno de dos o más compuestos que contienen uno o ambos elementos separadamente o forman parte del mismo sistema, corresponde a la definición de sinergismo u obtención de

un efecto mayor que el que puede predecirse en base a la actividad de los efectos individuales de cada compuesto; este efecto fósforo/halógeno es discutido por varios autores (2, 35, 82-84).

Efecto fósforo/nitrógeno

El efecto sinérgico de una combinación P/N es más pronunciado para los compuestos de fósforo orgánicos que minerales, dependiendo igualmente de la composición química del compuesto que contiene el nitrógeno, así el nitrógeno “nitrilo” no muestra ningún efecto positivo, sino antagónico.

Efecto halógeno/antimonio

El efecto ignífugo de los compuestos que contienen cloro o bromo es fuertemente reforzado con la adición de óxido de antimonio Sb_2O_3 o Sb_4O_6 que por sí solo no presenta actividad ignífuga.

El $SbCl_3$ formado en estas reacciones es liberado en la fase gaseosa, mientras que el $SbOCl$, que es un ácido de Lewis fuerte actúa en la fase sólida facilitando la disociación de los enlaces carbono-halógeno, favoreciendo las reacciones de carbonización durante la descomposición térmica, ejerciendo un efecto similar al del fósforo; su acción más importante es, sin embargo, en la fase gaseosa, en la que los halogenuros de antimonio actúan como captadores de radicales, habiéndose demostrado que la mayor parte del antimonio se encuentra en esta fase.

Efecto fósforo/halógeno

Este efecto es negado por varios autores y reconocido por otros co-

mo de gran eficacia, especialmente en polímeros sintéticos y entre éstos, en el polipropileno.

El sinergismo es explicado por la formación de POCl_3 o POBr_3 que actúan como captadores de radicales en la fase gaseosa por el aumento de ácidos clorados o bromados formados a la temperatura de descomposición.

Parece razonable sin embargo, justificar el sinergismo por los propios mecanismos de actuación de los compuestos de fósforo y halógeno.

En ausencia de fósforo, el halogenuro de bromo o cloro es el compuesto activo que permanece en la zona de combustión donde participa en sucesivas reacciones de halogenación y deshidrohalogenación. La presencia de fósforo, que activa la formación de carbón y de tribromuro y pentabromuros de fósforo que son más fácilmente gasificables que el halogenuro de hidrógeno y que actúan de la misma forma, incrementan la eficacia de la acción en la fase gaseosa por una mayor permanencia en ella y un mayor contacto efectivo.

6.1.3 IGNÍFUGOS DE ACCIÓN FÍSICA

Entre los componentes con actividad exclusivamente física en cuanto a su acción ignífuga cabe citar los compuestos de boro, el trihidrato de alúmina, el carbonato cálcico y algunos silicatos como la mica, el feldespato, talco, etc.

Estos componentes generalmente se comportan además como pigmentos en la formulación y complementan el efecto ignífugo fundamental de las pinturas retardantes de llama. Su mecanismo de acción es variado dependiendo de la naturaleza química del mismo.

6.2 ENSAYOS DE LABORATORIO: GENERALIDADES

Los componentes y/o las pinturas retardantes de llama formuladas y elaboradas fueron sometidas a los siguientes ensayos:

6.2.1 RESISTENCIA A LA LLAMA INTERMITENTE DE UN MECHERO BUNSEN

Con el objetivo de evaluar el comportamiento al fuego de pinturas retardantes de llama, se redactó una Propuesta de Norma que define el tipo, forma y dimensiones del sustrato, el método de aplicación de las pinturas y los espesores de película, las condiciones de secado/curado, el procedimiento y la forma de interpretar los resultados, con la correspondiente escala de calificación y clasificación de los productos.

El Anexo III incluye la citada Propuesta de Norma.

6.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO DE LOS MATERIALES

En el presente estudio sobre pinturas retardantes de llama, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de diferentes componentes.

Estos métodos de ensayo fueron anteriormente descritos en el Capítulo 5. Pinturas intumescentes.

6.2.3 ÍNDICE LÍMITE DE OXÍGENO

Este método también fue oportunamente descrito en el Capítulo 5. Pinturas intumescentes.

6.2.4 TÚNEL INCLINADO DE DOS PIES

Consiste en un túnel cuyas dimensiones son de ancho 64 mm, de altura 100 mm y de largo 600 mm. Su esqueleto está construido en acero con paredes de fibrocemento/asbesto. El túnel forma un ángulo de 28° con la horizontal, ubicando el mechero Bunsen en el extremo inferior (Figura 6.1). La muestra se ubica con la cara pintada hacia abajo y expuesta sobre el mechero durante 4 minutos. Se calcula la media de los tres valores consecutivos más altos del avance de llama obtenidos en pulgadas, medidos con intervalos de 15 segundos. El índice de propagación de llama IP se obtiene empleando la siguiente ecuación:

$$IP = \frac{Ls - La}{Lb - La}$$

donde IP es el índice de propagación de las llamas de los paneles pintados, Ls es la media de los tres avances de llama observados del panel pintado, La es la media de los tres avances de llama observados en un panel de asbesto-cemento empleado como propagación de llama valor cero, y Lb es la media de tres lecturas de avances de llama en un panel desnudo de madera (*Araucaria angustifolia*).

Se emplean otras medidas para evaluar comparativamente el rendimiento de las pinturas retardantes de llama experimentales: **Pérdida de peso del panel**; es una medida del peso del material quemado durante el ensayo, incluye tanto el consumo del sustrato de madera como la pintura protectora retardante de llama experimental. **Permanencia de la llama**; es el tiempo medido en segundos en que la muestra permanece encendida luego de apagada la llama del mechero (el proceso continúa durante un período de 60 segundos luego de haberse realizado la última de las lecturas cada 15 segundos). **Permanencia de la incandescencia**; es el tiempo medido en segundos en el que la superficie del panel continúa emitiendo luz luego de haberse apagado el mechero (85-88).

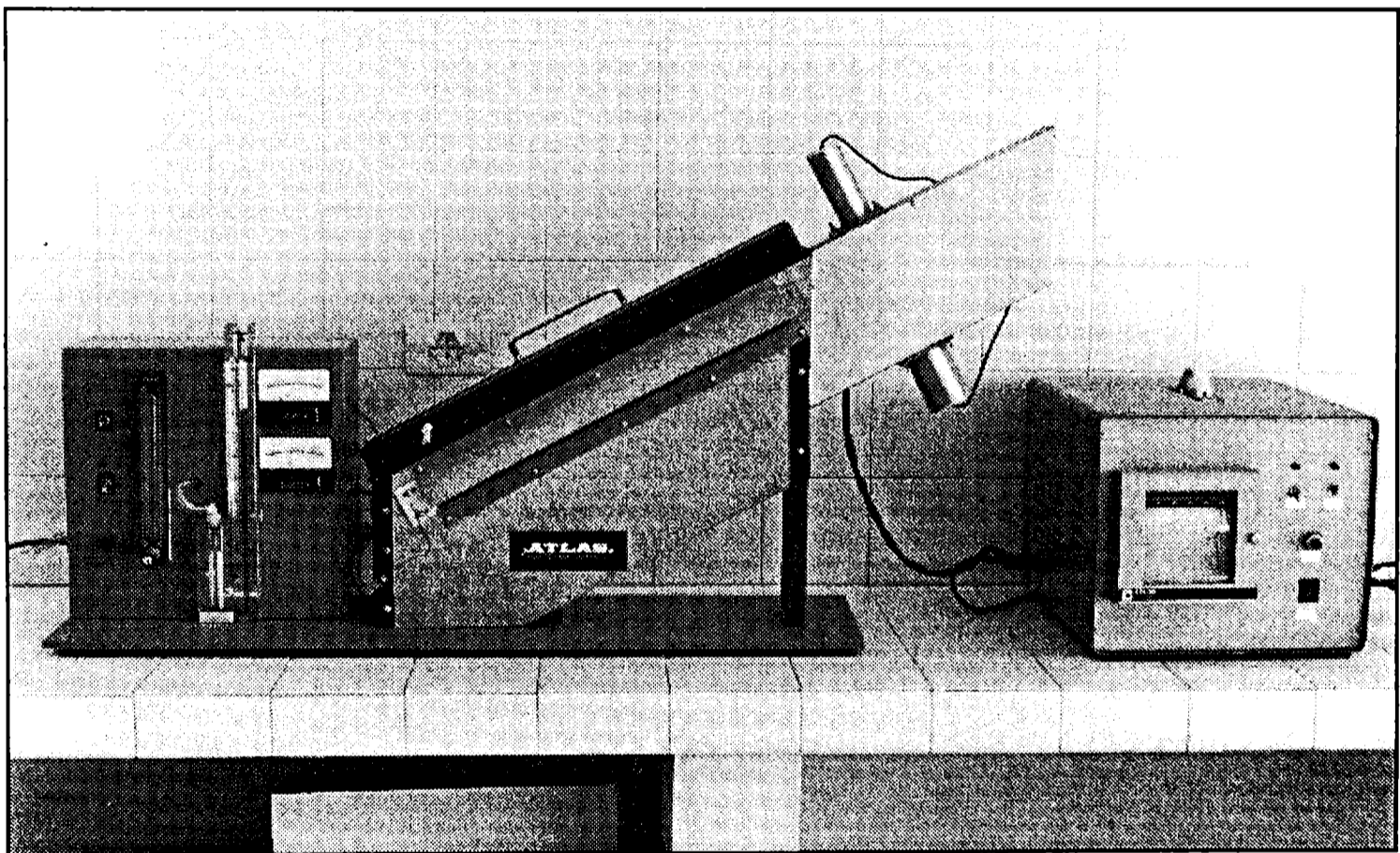


Figura 6.1
Túnel inclinado de dos pies

6.3 COMPOSICIÓN DE LOS LIGANTES CLORADOS

En una primera etapa se realizó la alcoholólisis por calentamiento del aceite de soja y dipentaeritritol con agitación (60-70 rpm) en presencia de un gas inerte (dióxido de carbono) para la eliminación de los productos gaseosos. Luego se agregó el catalizador (litargirio, 0,1 % peso sobre el aceite) con calentamiento gradual (1 °C por minuto) hasta formación del monoglicérido (220 ± 2 °C): una muestra extraída generó una solución clara en alcohol etílico (cualquier relación cuantitativa).

Más tarde se realizó el proceso de esterificación; el anhídrido clorén-dico y el pentaeritritol remanente fueron incorporados al monoglicérido. La temperatura se mantuvo constante y la agitación se implementó a 100-120 rpm; se mantuvo la corriente de dióxido de carbono. Periódicamente se determinó el índice de acidez y la viscosidad; la condensación finalizó cuando se alcanzó el grado de polimerización deseado.

Posteriormente se descargó la resina a 220°C sobre un recipiente con tolueno bajo agitación, lográndose la dilución deseada. Luego, a temperatura ambiente, la resina se filtró para eliminar las impurezas y alcanzar un sistema con elevada transparencia. La resina alquídica clorada antes citada actúa en fase gaseosa descomponiéndose por acción del calor dando radicales libres que se combinan con el oxígeno del aire mediante reacciones complejas, de tal manera que la oxidación de los gases generados por la descomposición del sustrato queda inhibida; su eficacia depende de la posibilidad de liberar hidruro a la temperatura de descomposición del material para formar gases incombustibles.

La acción de esta resina no se limita en general sólo a su actuación en la fase gaseosa sino que aumenta también el residuo carbonoso durante la pirólisis del polímero, mostrando así una acción ignífuga en la fase sólida.

Tabla 6.1

1. Composición del ligante mixto, % en peso *

Caucho clorado 20 cp (15 % en peso en tolueno, 20 °C)	22,9
Parafina clorada 70 %	18,3
Parafina clorada 42 %	4,6
Acrílica estirenada (sólidos)	54,2

* Contenido de cloro, 28,5 % en peso

Tabla 6.1

2. Características generales de la resina alquídica clorada*

Resina, % en peso en aguarrás mineral	45,0 ± 1,0
Valor de yodo de los ácidos del aceite de soja	137
Valor de saponificación del aceite de soja	182
Valor ácido de la resina alquídica clorada	>10
Viscosidad de la resina en una solución de aguarrás mineral (50 % de sólidos, 25 °C, tubos de viscosidad Gardner-Holdt)	U-W
Color (método de Gardner)	<10

* Contenido de cloro sobre sólidos, 22,2 % en peso

6.4 INFLUENCIA DEL PVC (CONCENTRACIÓN DE PIGMENTO EN VOLUMEN) Y DEL NIVEL DE TRIÓXIDO DE ANTIMONIO

6.4.1 FORMULACIÓN Y ELABORACIÓN DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES

La composición de las pinturas formuladas para la presente experiencia se incluye en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2
Composición de las pinturas experimentales

Componentes	% en volumen	A	B	C	D
Pigmento	Dióxido de titanio	26,8	26,8	26,8	26,8
	Trióxido de antimonio	13,5	9,3	7,0	4,7
	Sulfato de bario	29,9	34,0	33,1	34,3
	Carbonato de calcio	29,8	31,9	33,1	34,2
Ligante	Resina clorada (sólidos)	91,8	91,8	91,8	91,8
	Aceite de ricino deshidratado (gel al 15 % en peso en tolueno (aguarrás))	4,9	4,9	4,9	4,9
	Aditivos	3,3	3,3	3,3	3,3

Notas:

1. El solvente empleado fue tolueno/aguarrás mineral (relación 4/1 en peso) para el ligante mixto y aguarrás mineral solamente para el alquidal.
2. Se elaboraron pinturas con concentración de pigmento en volumen de 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0; 45,0; 50,0 y 55,0 %.
3. La resina clorada corresponde alternativamente al ligante mixto y al alquidal.

Ligante

Se empleó como material ignífugo formador de película el ligante mixto y la resina alquídica elaborada, punto 6.3 (89-93).

Pigmento

Se emplearon trióxido de antimonio, dióxido de titanio (variedad rutilo) y sulfato de bario/carbonato de calcio (extendedores).

El trióxido de antimonio se incluyó en diferentes niveles para establecer la influencia de esta variable.

El dióxido de titanio mejora el poder cubriente de la película y además presenta una actividad física que se genera por la disminución de la concentración de la parte orgánica del material, dividiéndolo en dominios aislados por ocupación de los poros y regiones amorfas del polímero; esto último hace que se requiera una mayor cantidad de calor para alcanzar la temperatura de pirólisis.

El sulfato de bario es un ignífugo que actúa en fase sólida; por acción del calor se descompone en ácido sulfúrico provocando la formación de un residuo carbonoso y la disminución de gases inflamables. El sulfato de bario se incluyó en diferentes niveles a fin de alcanzar las diversas concentraciones de pigmento en volumen consideradas en este trabajo (94).

La tiza basa su acción retardante en el hecho que en presencia de ácidos se descompone con desprendimiento de dióxido de carbono y además presenta una elevada absorción de energía térmica. Puede ser incorporada en niveles importantes como extendedor, ya que tiene un

bajo índice de absorción de aceite y bajo costo.

Finalmente cabe mencionar que el efecto retardante de cada uno de los pigmentos citados representa el tipo de acción predominante; sin embargo, desde un punto de vista práctico, los ignífugos actúan combinando uno o más mecanismos.

Relación pigmento / ligante

Con el objetivo de establecer la influencia del nivel de pigmentación sobre la eficiencia ignífuga de las pinturas diseñadas, se seleccionaron diferentes concentraciones de pigmento en volumen (PVC): 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0; 45,0; 50,0 y 55,0 %.

Para cada PVC (95), la película seca presentó un contenido de cloro en peso diferente y además para cada muestra una relación trióxido de antimonio/cloro también diferente, Tabla 6.3.

Otros componentes

Se emplearon naftenatos de circonio y de cobalto como secantes (muestras basadas en el alquidal clorado), un aditivo electroneutro como agente dispersante y un gel de castor oil al 15 % como espesante.

Tabla 6.3

Relación de trióxido de antimonio/cloro en la película seca

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso	
	ALQUIDAL CLORADO	LIGANTE MIXTO
A.1	0,7/1,0	0,5/1,0
B.1	0,5/1,0	0,4/1,0
C.1	0,4/1,0	0,3/1,0
D.1	0,2/1,0	0,2/1,0
PVC, % = 20,0		

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso	
	ALQUIDAL CLORADO	LIGANTE MIXTO
A.2	1,0/1,0	0,8/1,0
B.2	0,7/1,0	0,5/1,0
C.2	0,5/1,0	0,4/1,0
D.2	0,3/1,0	0,2/1,0
PVC, % = 25,0		

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso	
	ALQUIDAL CLORADO	LIGANTE MIXTO
A.3	1,3/1,0	1,0/1,0
B.3	0,9/1,0	0,7/1,0
C.3	0,6/1,0	0,5/1,0
D.3	0,4/1,0	0,3/1,0
PVC, % = 30,0		

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso	
	ALQUIDAL CLORADO	LIGANTE MIXTO
A.4	1,6/1,0	1,3/1,0
B.4	1,1/1,0	0,9/1,0
C.4	0,8/1,0	0,6/1,0
D.4	0,5/1,0	0,4/1,0
PVC, % = 35,0		

Tabla 6.3 (continuación)

Relación de trióxido de antimonio/cloro en la película seca

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso	
	ALQUIDAL CLORADO	LIGANTE MIXTO
A.5	2,0/1,0	1,6/1,0
B.5	1,3/1,0	1,0/1,0
C.5	1,0/1,0	0,8/1,0
D.5	0,7/1,0	0,5/1,0
PVC, % = 40,0		

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso	
	ALQUIDAL CLORADO	LIGANTE MIXTO
A.6	2,4/1,0	1,9/1,0
B.6	1,7/1,0	1,3/1,0
C.6	1,2/1,0	0,9/1,0
D.6	0,8/1,0	0,6/1,0
PVC, % = 45,0		

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso	
	ALQUIDAL CLORADO	LIGANTE MIXTO
A.7	3,0/1,0	2,3/1,0
B.7	2,0/1,0	1,6/1,0
C.7	1,5/1,0	1,2/1,0
D.7	1,0/1,0	0,8/1,0
PVC, % = 50,0		

Muestra	Trióxido de antimonio/ cloro, en peso	
	ALQUIDAL CLORADO	LIGANTE MIXTO
A.8	3,6/1,0	2,8/1,0
B.8	2,5/1,0	2,0/1,0
C.8	1,9/1,0	1,5/1,0
D.8	1,3/1,0	1,0/1,0
PVC, % = 55,0		

Manufactura de las pinturas

La elaboración de las pinturas se realizó en un molino de bolas con jarras de porcelana de 1,0 litro de capacidad total; las condiciones operativas del molino fueron optimizadas previamente (96). Todas las muestras fueron preparadas por triplicado.

En primer término se incorporó a la jarra del molino la resina en solución y luego se efectuó la dispersión de los pigmentos durante 24 horas. Finalmente se adicionaron los aditivos y se ajustó la viscosidad en el envase.

6.4.2 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD IGNÍFUGA

Las probetas para ensayo, de 200 x 100 x 10 mm, se elaboraron con un material combustible (*Araucaria angustifolia*), estacionado durante 6 meses en ambiente de laboratorio (humedad promedio 6,8 % y densidad 0,497 g.cm⁻³). Previo a la aplicación de las pinturas, las probetas fueron cuidadosamente lijadas en frentes y bordes, descartándose aquellas que presentaban nudos u otra imperfección.

La primera capa se aplicó diluyendo la muestra al 50 % con aguarrás mineral; luego de 24 horas de secado se aplicaron otras dos capas adicionales, también con un lapso de 24 horas entre ellas. El espesor final de la película seca fue de 180-200 micrometros. En todos los casos las aplicaciones se realizaron con pincel.

Luego de 10 días de pintada la última capa, las probetas se colocaron en estufa a 35-40 °C durante 48 horas para favorecer la eliminación del disolvente retenido.

Cada probeta fue expuesta a la llama intermitente según lo detallado en el punto 6.2.1 y Anexo III.

Como muestra testigo se seleccionó un esmalte alquídico comercial, empleado como pintura de terminación en un esquema no ignífugo.

6.4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del pigmento ignífugo

El trióxido de antimonio comercial empleado en la preparación de las pinturas retardantes de llama posee cristales finamente divididos de forma muy irregular; la geometría cristalina reveló claramente formas de partículas cúbicas, triangulares y columnares (97).

El tamaño de partícula del óxido de antimonio es un factor crítico en la eficiencia de las pinturas retardantes de llama (98), los valores promedio fueron algo menores que $1,0 \mu\text{m}$ de diámetro.

El trióxido de antimonio utilizado en la experiencia posee además alta densidad ($5,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y un reducido valor de absorción de aceite (12 g/100g).

► Capacidad ignífuga

Los resultados obtenidos en el ensayo de exposición a la llama intermitente se indican en la Tabla 6.4 mientras que la calificación y clasificación se incluyen en la Tabla 6.5.

Los valores experimentales de la Tabla 6.4 fueron tratados estadísticamente aplicando el diseño factorial $4 \times 8 = 32$, con muestras dupli-

cidas para cada una de las combinaciones (se elaboraron en total 64 pinturas para cada uno de los dos ligantes considerados) (99-101).

Las variables estudiadas, concentración de pigmento en volumen y contenido de trióxido de antimonio, son en este caso los efectos principales P y T, respectivamente, del tratamiento estadístico. Los niveles P₁, P₂, P₃, P₄, P₅, P₆, P₇ y P₈ corresponden a los PVC 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0; 45,0; 50,0 y 55,0 % respectivamente, mientras que T₁, T₂, T₃ y T₄, se identifican con los niveles decrecientes de trióxido de antimonio indicados en las formulaciones A, B, C y D, respectivamente.

Las conclusiones alcanzadas, luego de aplicar el tratamiento estadístico al diseño factorial mencionado, indican una influencia significativa (prueba de Fisher positiva) de las dos variables consideradas.

El análisis simultáneo de todos los efectos principales indica:

- Muestras elaboradas con el ligante mixto: un mejor comportamiento para el nivel P₇ (PVC de 50,0 %) registrándose una disminución más acentuada de la eficiencia en el nivel superior P₈ (PVC de 55,0 %) que en los inferiores P₆, P₅, P₄, P₃, P₂ y P₁ (PVC de 45,0 %; 40 %; 35,0 %; 25,0 % y 20,0 %, respectivamente. También se verificó una mejor respuesta ignífuga con las relaciones T₁ y T₂ (2,3/1,0 y 1,6/1,0 de trióxido de antimonio/cloro en la película seca) seguido decrecientemente por el nivel T₃ y finalmente por el T₄.

- Muestras basadas en el alquidal clorado: la mayor eficiencia ignífuga en el ensayo realizado correspondió al nivel P₆ (PVC de 45,0 %); las concentraciones de pigmento en volumen restantes indicaron una capacidad retardante del fuego decreciente. En lo referente a la relación trióxido de antimonio/cloro en la película seca los niveles T₁ y T₂ (2,4/1,0 y 1,7/1,0 en peso respectivamente) mostraron el mejor comportamiento.

Tabla 6.4

RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

1. Muestras basadas en el ligante mixto

Muestra	Probeta 1	Probeta 2	Media
A.1	71	63	67
B.1	52	46	48
C.1	43	39	41
D.1	35	27	31
A.2	88	86	87
B.2	69	65	67
C.2	65	65	65
D.2	63	59	61
A.3	121	111	116
B.3	91	89	90
C.3	83	85	84
D.3	60	64	62
A.4	130	116	123
B.4	102	100	101
C.4	81	75	78
D.4	75	71	73

Tabla 6.4 (continuación)

1. Muestras basadas en el ligante mixto

Muestra	Probeta 1	Probeta 2	Media
A.5	149	139	144
B.5	137	133	135
C.5	107	103	105
D.1	69	61	65
A.6	166	146	156
B.6	153	157	155
C.6	115	108	112
D.6	79	74	76
A.7	175	167	171
B.7	177	165	171
C.7	140	140	140
D.7	91	93	92
A.8	107	101	104
B.8	101	103	102
C.8	85	81	83
D.8	59	51	55

Tabla 6.4 (continuación)

RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

2. Muestras basadas en el alquidal clorado

Muestra	Probeta 1	Probeta 2	Media
A.1	61	51	56
B.1	42	38	40
C.1	38	34	36
D.1	28	26	27
A.2	66	76	71
B.2	54	58	56
C.2	58	52	55
D.2	49	51	50
A.3	86	82	84
B.3	76	72	74
C.3	76	64	70
D.3	54	48	51
A.4	98	102	100
B.4	85	77	81
C.4	60	68	64
D.4	60	60	60
Testigo	2	2	2

Tabla 6.4 (continuación)

RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

2. Muestras basadas en el alquidal clorado

Muestra	Probeta 1	Probeta 2	Media
A.5	100	116	108
B.5	120	110	115
C.5	82	86	84
D.5	52	54	53
A.6	124	126	125
B.6	124	126	125
C.6	92	86	89
D.6	64	60	62
A.7	80	82	81
B.7	76	86	81
C.7	66	66	66
D.7	48	40	44
A.8	73	74	74
B.8	40	48	44
C.8	32	26	29
D.8	10	14	12
Testigo	2	2	2

Tabla 6.5

RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

1. Muestras basadas en el ligante mixto

Muestra	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
A.1	No aprobado	Clase C
B.1	No aprobado	Clase D
C.1	No aprobado	Clase D
D.1	No aprobado	Clase D
A.2	No Aprobado	Clase C
B.2	No aprobado	Clase C
C.2	No aprobado	Clase C
D.2	No aprobado	Clase C
A.3	Aprobado	Clase B
B.3	No Aprobado	Clase C
C.3	No Aprobado	Clase C
D.3	No Aprobado	Clase C
A.4	Aprobado	Clase B
B.4	Aprobado	Clase B
C.4	No Aprobado	Clase C
D.4	No Aprobado	Clase C

Tabla 6.5 (continuación)

1. Muestras basadas en el ligante mixto

Muestra	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
A.5	Aprobado	Clase B
B.5	Aprobado	Clase B
C.5	Aprobado	Clase B
D.5	No Aprobado	Clase C
A.6	Aprobado	Clase A
B.6	Aprobado	Clase A
C.6	Aprobado	Clase B
D.6	No Aprobado	Clase C
A.7	Aprobado	Clase A
B.7	Aprobado	Clase A
C.7	Aprobado	Clase B
D.7	No Aprobado	Clase C
A.8	Aprobado	Clase B
B.8	Aprobado	Clase B
C.8	No aprobado	Clase C
D.8	No aprobado	Clase C

Tabla 6.5 (continuación)

RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

2. Muestras basadas en el alquidal clorado

Muestra	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
A.1	No aprobado	Clase C
B.1	No aprobado	Clase D
C.1	No aprobado	Clase D
D.1	No aprobado	Clase D
A.2	No Aprobado	Clase C
B.2	No aprobado	Clase C
C.2	No aprobado	Clase C
D.2	No aprobado	Clase C
A.3	No Aprobado	Clase C
B.3	No Aprobado	Clase C
C.3	No Aprobado	Clase C
D.3	No Aprobado	Clase C
A.4	Aprobado	Clase B
B.4	No Aprobado	Clase C
C.4	No Aprobado	Clase C
D.4	No Aprobado	Clase C
Testigo	No aprobado	Clase D

Tabla 6.5 (continuación)

RESULTADOS DEL ENSAYO DE LLAMA INTERMITENTE

2. Muestras basadas en el alquidal clorado

Muestra	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
A.5	Aprobado	Clase B
B.5	Aprobado	Clase B
C.5	No Aprobado	Clase C
D.5	No Aprobado	Clase C
A.6	Aprobado	Clase B
B.6	Aprobado	Clase B
C.6	No Aprobado	Clase C
D.6	No Aprobado	Clase C
A.7	No Aprobado	Clase C
B.7	No Aprobado	Clase C
C.7	No Aprobado	Clase C
D.7	No Aprobado	Clase D
A.8	No Aprobado	Clase C
B.8	No aprobado	Clase D
C.8	No aprobado	Clase D
D.8	No aprobado	Clase D
Testigo	No aprobado	Clase D

6.4.4 CONCLUSIONES

1. La concentración de pigmento en volumen (PVC) influyó significativamente en la capacidad retardante de llama de las pinturas elaboradas (prueba de Fisher positiva). El PVC de 45,0 % fue el que condujo al mejor comportamiento para las pinturas basadas en el alquidal clorado (muestra A.6) mientras que el de 50,0 % fue el correspondiente al ligante mixto (muestra A.7); este hecho se podría atribuir a que un incremento en la concentración de pigmento disminuye porcentualmente el contenido de material orgánico combustible (mayor eficiencia) hasta llegar sin embargo a un nivel de ligante tan reducido (muy bajo contenido de cloro, responsable de la acción ignífuga) que la capacidad retardante decrece (menor eficiencia).

2. El contenido de trióxido de antimonio en la composición de las pinturas incidió también significativamente sobre la eficiencia de las muestras en el ensayo de llama intermitente (prueba de Fisher positiva). Niveles más altos de trióxido de antimonio incrementaron la capacidad ignífuga. Sin embargo, por encima de un determinado valor, característico de cada formulación, no se logra una eficiencia significativamente mayor; en consecuencia, por razones económicas se debe seleccionar el contenido más bajo (menor relación trióxido de antimonio/cloro) que no afecte el citado comportamiento.

3. El método de ensayo permitió establecer la influencia de la concentración de pigmento en volumen y del contenido de trióxido de antimonio en la composición, y además calificar y también clasificar las pinturas experimentales en su comportamiento frente al fuego.

4. Algunas de las pinturas experimentales formuladas cumplieron las exigencias del ensayo, resultando calificadas con **Aprobado** y clasificadas como **Clase A**. Este comportamiento fue contrastado con un pro-

ducto alquídico comercial no ignífugo, el que mostró una tendencia a incrementar la magnitud de la conflagración y que fue calificado con **No Aprobado** y clasificado como **Clase D**.

6.5 BORATOS DE CINC DE DIFERENTE FÓRMULA MOLECULAR

Se evaluó el reemplazo del óxido de antimonio con boratos de cinc de fórmula molecular $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ y $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5 \text{H}_2\text{O}$, en revestimientos retardantes de llama basados en resinas alquídicas cloradas, con la intención de mejorar su comportamiento en ensayos de laboratorio.

6.5.1 FORMULACIÓN Y ELABORACIÓN DE PINTURAS RETARDANTES DE LLAMA

Las composiciones de las pinturas formuladas para el presente trabajo se incluyen en la Tabla 6.6.

Ligante

Se empleó en todos los casos una resina alquídica clorada como material formador de película (24,9 % en peso de cloro sobre sólidos) elaborados en escala de laboratorio empleando aceite de soja, anhídrido cloréndico y pentaeritritol. El método de elaboración y las características generales del producto final fueron mencionados en el Capítulo 6.3 (39).

Tabla 6.6
Composición de las pinturas retardantes de llama,
% de sólidos en volumen

Componentes	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dióxido de titanio	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Óxido de hierro	—	—	—	—	—	—	—	—	9,0
Trióxido de antimonio	9,0	6,0	6,0	6,0	3,0	—	—	—	—
Borato de cinc (2)	—	3,0	—	1,5	3,0	4,5	9,0	—	—
Borato de cinc (3)	—	—	3,0	1,5	3,0	4,5	—	9,0	—
Talco micronizado	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4
Resina alquídica clorada (sólidos) (4)	52,4	52,4	52,4	52,4	52,4	52,4	52,4	52,4	52,4
Bentone (gel)	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Aditivos	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9

(1) PVC (concentración de pigmento en volumen), 45 %

(2) $2 \text{ ZnO} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5 \text{ H}_2\text{O}$

(3) $2 \text{ ZnO} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5 \text{ H}_2\text{O}$

(4) 24,9 % contenido de cloro

Pigmento

Fueron utilizados trióxido de antimonio, dióxido de titanio (rutilo) y talco. Los boratos de cinc además fueron seleccionados para sustituir al trióxido de antimonio.

El trióxido de antimonio es un pigmento de conocida acción ignífuga; las características y propiedades se encuentran citadas en el punto 6.4.

El dióxido de titanio mejora el poder cubriente de la película y además presenta una importante actividad física debido a que disminuye la concentración de los componentes orgánicos (102).

Por su parte, el talco presenta una eficiencia satisfactoria debido a su alto calor específico y su baja conductividad térmica. Por otra parte, contribuye para alcanzar adecuadas propiedades antisedimentantes, excelente pintabilidad, satisfactorio nivelado y buena resistencia al agua, humedad y productos químicos (103).

Finalmente, es necesario subrayar que el mecanismo de acción de cada uno de los pigmentos mencionados si bien tienen una actividad predominante, desde un punto de vista práctico, actúan combinando uno o más mecanismos específicos.

Con relación a los boratos de cinc como sustitutos del trióxido de antimonio, fueron elaborados en laboratorio por reacción de óxido de cinc con ácido bórico, de acuerdo a las siguientes fórmulas: $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ y $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$. Con el propósito de evitar los efectos negativos sobre la estabilidad térmica que producen algunos compuestos halogenados fueron seleccionados estos pigmentos que no contienen óxido de cinc libre.

Relación pigmento / ligante

En todos los casos, la concentración de pigmento en volumen (PVC) fue de 45,0 % y por lo tanto contenidos idénticos de cloro en todas las pinturas.

Otros compuestos

Fueron utilizados naftenatos de circonio y cobalto como agentes secantes, un aditivo electroneutro como dispersante y gel de Bentone como agente espesante. Se empleó como solvente aguarrás mineral debido a su reducido poder contaminante.

Preparación de las muestras

En una primera etapa se agregaron los pigmentos, dispersantes y agentes espesantes a la resina alquídica en solución (50 % en peso en aguarrás mineral). Luego se realizó la dispersión empleando un molino horizontal de alta velocidad de dispersión y finalmente se incorporaron los agentes secantes.

6.5.2 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD IGNÍFUGA

Los paneles para ensayo fueron preparados con un material combustible, madera de *Araucaria angustifolia*, estacionados durante 6 meses en condiciones de laboratorio. La aplicación de las pinturas en estudio se llevó a cabo de manera similar a la indicada en el punto 6.4.2. El espesor final de película seca fue de 150 - 180 μm . Se seleccionó como testigo una pintura alquídica comercial empleada como capa final de un esquema no retardante convencional.

El comportamiento de estas pinturas se evaluó mediante ensayos LOI (Índice Límite de Oxígeno), Capítulo 5; por exposición a la acción intermitente de la llama de un mechero Bunsen, (Anexo III) y en un Túnel inclinado (punto 6.2.4), determinando en este último caso el índice de propagación de la llama, pérdidas de peso de las muestras, tiempo de permanencia de la llama y tiempo de incandescencia.

6.5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

► Análisis térmico de los boratos de cinc

El análisis termogravimétrico (TGA) de los boratos de cinc utilizados como pigmentos ignífugos en las pinturas retardantes de llama formuladas fue llevado a cabo en una celda de alúmina bajo Argón a una velocidad de 10 °C/min, Figura 6.2. El $2 \text{ ZnO} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ (2 : 3 : 3,5) exhibe una alta estabilidad térmica: el agua de hidratación queda retenida a 290 °C, lo cual permite inferir la ausencia de agua intersticial en los cristales; una fracción en peso de aproximadamente 85,5 % permaneció hasta los 800 °C, exhibiendo la mayor pérdida de peso entre los 290 °C/510 °C (la máxima velocidad en la reducción del peso se observó a los 395 °C). Por otro lado, el $2 \text{ ZnO} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5 \text{ H}_2\text{O}$ (2 : 3 : 7,5) presenta una descomposición inicial en valores menores que 2 : 3 : 3,5, el agua de hidratación permanece en los cristales hasta los 150 °C; la pérdida de peso total fue de 26,6 % a 800 °C y la mayor velocidad ocurrió cerca de los 195 °C (rango de pérdida de agua entre 150 °C y 620 °C).

Estos resultados del TGA fueron confirmados utilizando un Análisis Térmico Diferencial (DTA) a una velocidad de barrido programada de 10 °C/min bajo atmósfera de Argón: fueron observadas áreas endotérmicas en los rangos de temperatura donde tuvo lugar la pérdida de peso.

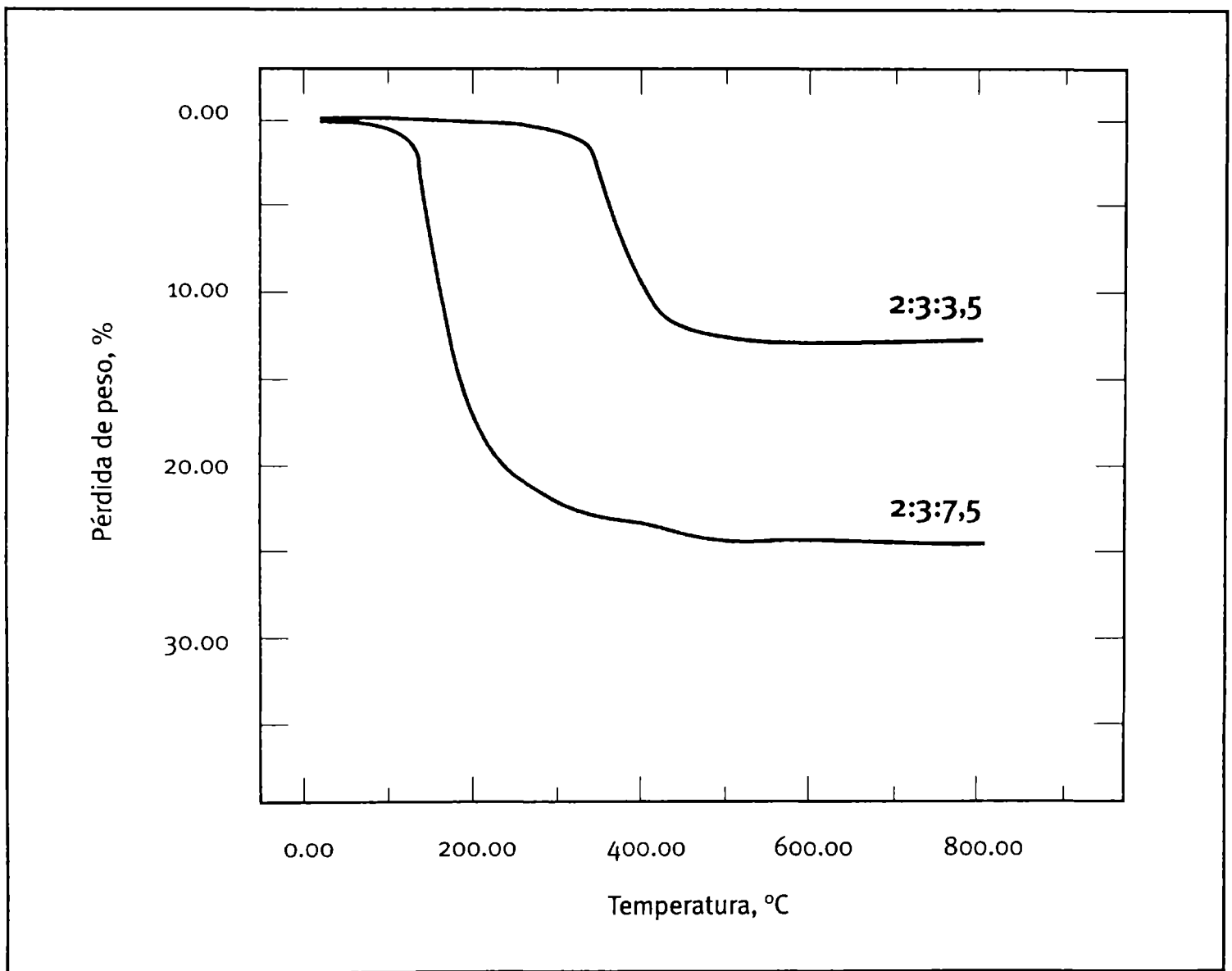


Figura 6.2
Análisis termogravimétrico (TGA) de los boratos de cinc

► Cámara de oxígeno límite

Los resultados correspondientes al ensayo LOI realizado a 20 °C se muestran en la Figura 6.3, el límite experimental para calificar a las muestras como autoextinguibles es LOI 28 % (89) y consecuentemente todas las muestras cumplieron los requerimientos del ensayo. Por otra parte, el análisis de los resultados indica una influencia significativa del pigmento ignífugo sobre los valores LOI: es recomendable el uso de borato de cinc en combinación con óxido de antimonio para mejorar el rendimiento de las pinturas (probetas 2 a 5). Se alcanzó el máximo valor LOI con la muestra 5 que incluye óxido de antimonio/borato de cinc 2 : 3 : 3,5 / borato de cinc 2 : 3 : 7,5 como pigmento ignífugo (relación 1/1/1), seguidos por las muestras 3 (óxido de antimonio/borato de cinc 2 : 3 : 3,5 / borato de cinc 2 : 3 : 7,5 relación 2/1/1).

Las pinturas 6 a 8 en las que se reemplazó totalmente el óxido de antimonio por boratos de cinc mostraron buena capacidad autoextinguible ya que sus valores LOI fueron superiores a 28 %, sin embargo inferiores a la pintura 1 basada en óxido de antimonio solamente.

Con relación a la pintura 9, en la que se reemplazó totalmente el óxido de antimonio y/o borato por óxido de hierro, mostró valores LOI menores que 28 % por lo tanto puede ser calificada como no autoextinguible. De esta forma se demostraría que la ausencia de pigmentos ignífugos en las pinturas que contienen halógenos es suficiente para la desaprobarción del ensayo.

Finalmente, la pintura alquídica comercial empleada como referencia no cumplió los requerimientos del ensayo y mostró los valores LOI más bajos, 10 %.

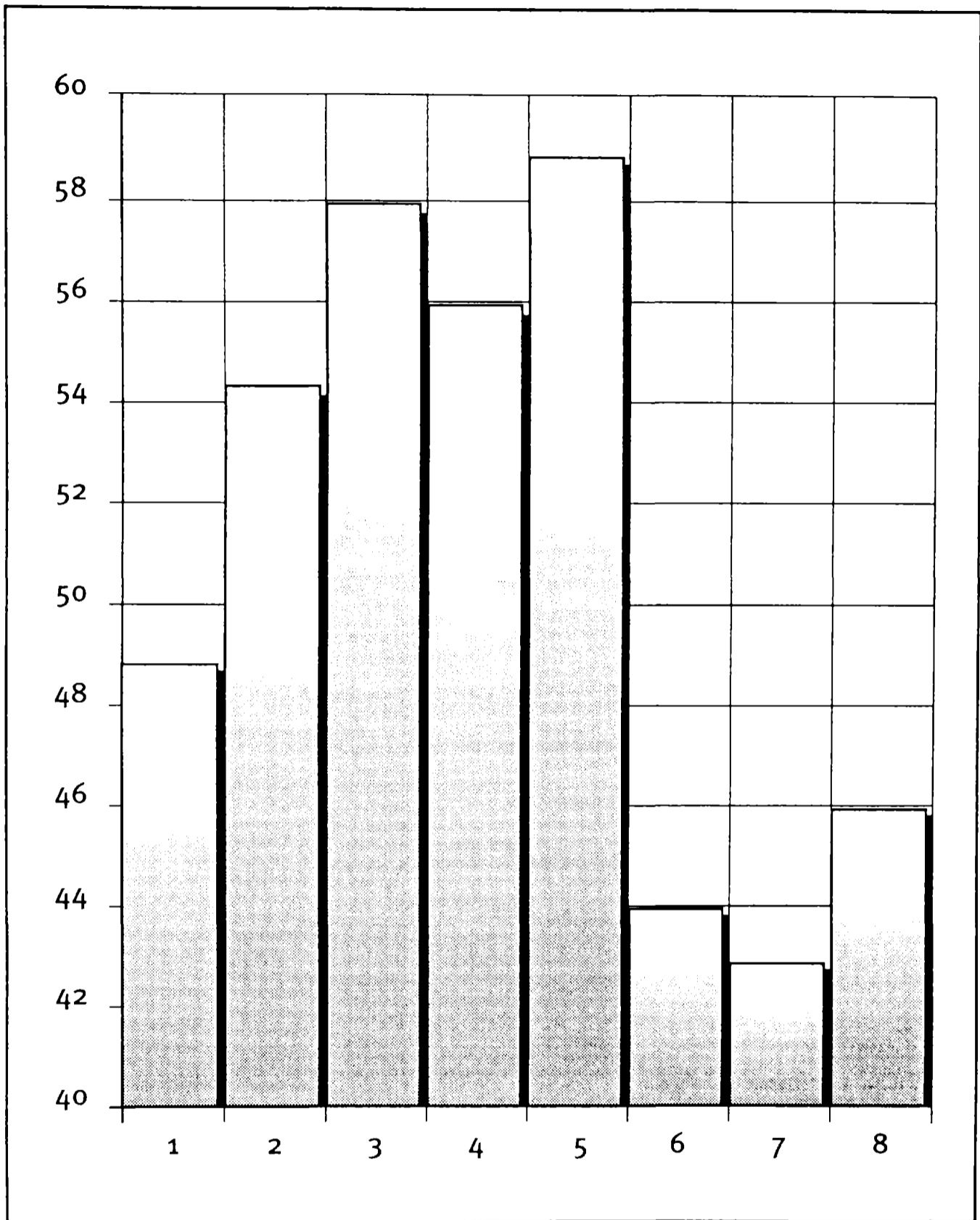


Figura 6.3

Indice Límite de Oxígeno, LOI (pintura alquídica comercial, LOI 10 %; pintura 9, LOI 18 %)

► **Ensayo intermitente con mechero Bunsen**

Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 6.7.

Los valores obtenidos en esta experiencia corroboran las conclusiones alcanzadas en la Cámara de Oxígeno Límite en relación con la influencia de las variables estudiadas. Es decir, en los casos en que el reemplazo de trióxido de antimonio por borato de cinc fue parcial (pinturas 2 a 5), los resultados exhibidos fueron superiores en su rendimiento con respecto a la pintura 1: la capacidad endotérmica del borato de cinc fue muy significativa tanto para incrementar la resistencia al fuego como para controlar la propagación de la llama en el ensayo.

Las muestras en donde se realizó la sustitución total del óxido de antimonio con borato de cinc (muestras 6 a 8) también superaron el ensayo (Aprobado), aunque con un comportamiento inferior. Alguna de las muestras con óxido de antimonio y/o borato de cinc fueron clasificadas como Clase A.

Las muestras 9 y la pintura alquídica comercial fallaron y fueron clasificadas como Clase C y D respectivamente. Ambas continuaron encendidas a lo largo del ensayo y fueron consideradas como altamente inflamables.

Tabla 6.7

Resultados del ensayo a la llama intermitente

Calificación y clasificación de las pinturas

Muestra	Valor *	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
1	143	Aprobada	Clase B
2	152	Aprobada	Clase A
3	154	Aprobada	Clase A
4	142	Aprobada	Clase B
5	161	Aprobada	Clase A
6	123	Aprobada	Clase B
7	120	Aprobada	Clase B
8	131	Aprobada	Clase B
9	53	No aprobada	Clase C
**	2	No aprobada	Clase D

* Promedio de tres determinaciones

** Pintura alquídica comercial

► Túnel inclinado

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 6.8 y corresponden al promedio de tres determinaciones. Estos valores también indican diferencias en el comportamiento de las pinturas experimentales. El Índice de propagación de la llama muestra que el mejor rendimiento correspondieron a las muestras 5 (el menor valor de la serie, Figura 6.4), seguidos por las pinturas 3 (Figura 6.5), 4, 2 y 1, en ese orden (óxido de antimonio/boratos de cinc como pigmentos ignífugos).

Por otro lado, el peor comportamiento de las pinturas experimentales fue observado por las muestras 9 (sin pigmentos ignífugos); las pinturas 6, 7 y 8 tuvieron un rendimiento intermedio.

La pintura alquídica comercial exhibió incluso una eficiencia peor que la pintura 9; el índice de propagación de la llama fue más alto que 1 lo cual implica que la pintura de referencia aumentó la propagación de la llama del sustrato desnudo (Figura 6.6).

Los resultados obtenidos en el índice de propagación de la llama coinciden con las otras determinaciones realizadas en el túnel inclinado (Tabla 6.8) y además corroboran las conclusiones alcanzadas en la Cámara de Oxígeno Límite y en el Ensayo Intermitente.

Tabla 6.8

Comportamiento de las pinturas experimentales en el túnel inclinado *

Muestra	Índice de propagación de la llama, IP	Consumición del panel (%)	Desaparición de la llama (segundos)	Desaparición de la incandescencia (segundos)
1	0,35	2,53	0	0
2	0,29	2,14	0	0
3	0,14	2,05	0	0
4	0,21	2,23	0	0
5	0,07	1,87	0	0
6	0,46	2,94	0	0
7	0,50	3,13	1	0
8	0,47	3,05	1	1
9	0,58	3,87	1	1
**	1,32	10,78	180	6
***	1,00	7,18	2	1

* Promedio de tres determinaciones

** Pintura alquídica comercial

*** Panel desnudo (*Araucaria angustifolia*)

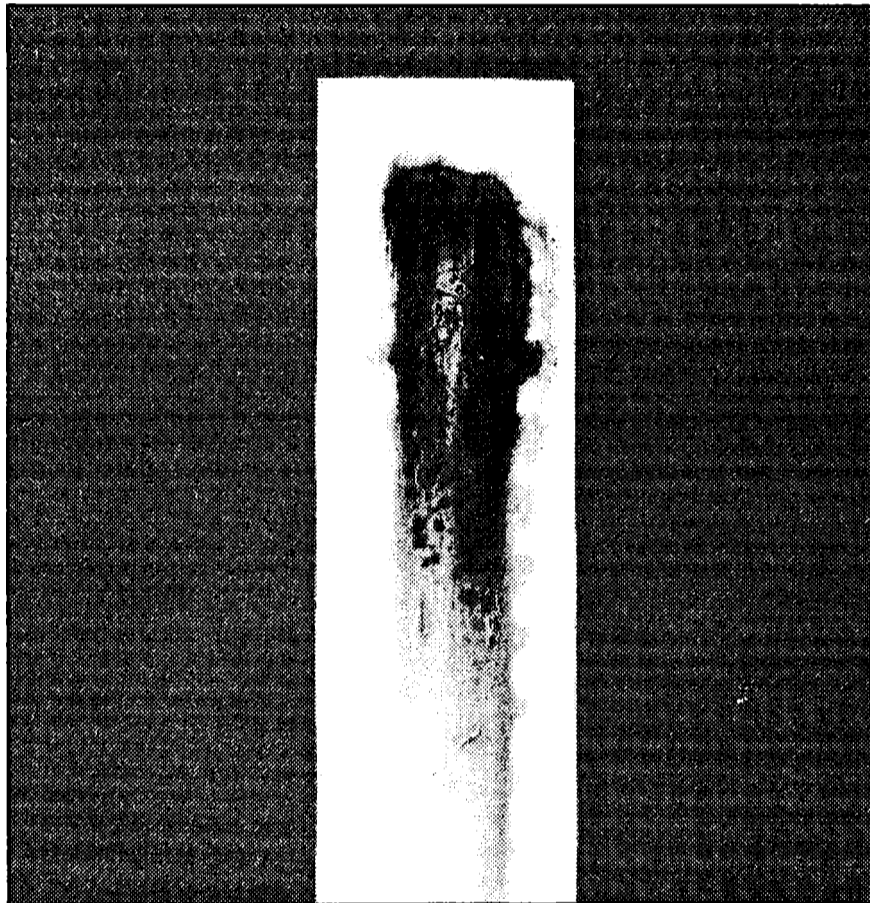


Figura 6.4

Pintura 5, basada en trióxido de antimonio/borato de cinc 2 : 3 : 3,5/
borato de cinc 2 : 3 : 7,5 (relación 1/1/1), presentó el mejor comporta-
miento en el túnel inclinado (IP 0,07).

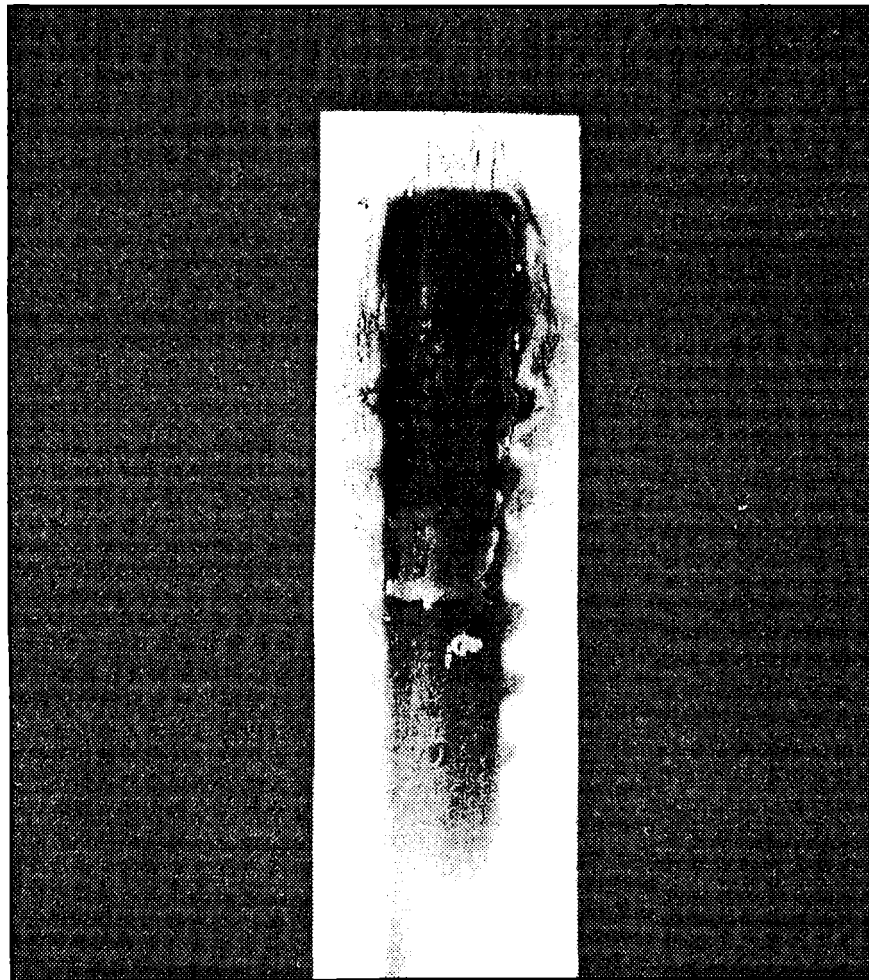


Figura 6.5

Pintura 3, basada en trióxido de antimonio/ borato de cinc 2 : 3 : 7,5 (relación 2/1), demostró muy buena eficiencia en el túnel inclinado (IP 0,14).

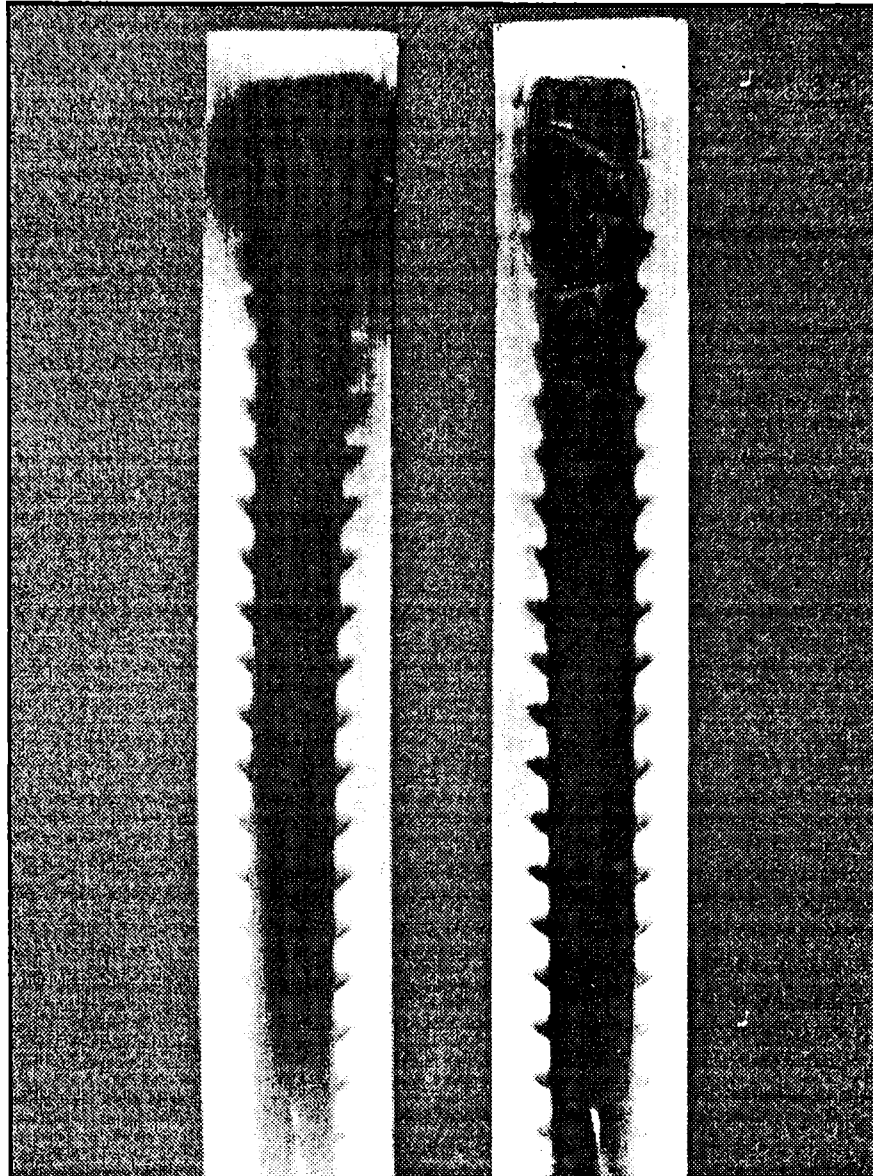


Figura 6.6

Panel desnudo (*Araucaria angustifolia*) a la izquierda y una pintura alquídica comercial a la derecha, ensayadas en el túnel inclinado (IP 1,00 y 1,32 respectivamente)

6.5.4 CONCLUSIONES

1. Las pinturas que incluyen borato de cinc en su composición como pigmento ignífugo, generan compuestos anhidros luego del ensayo de combustión, los cuales sufren una vitrificación inhibiendo posteriores oxidaciones del residuo carbonoso; por otro lado, el óxido de antimonio (retardante de llama en fase vapor) tiene baja influencia sobre la formación de dicho residuo.

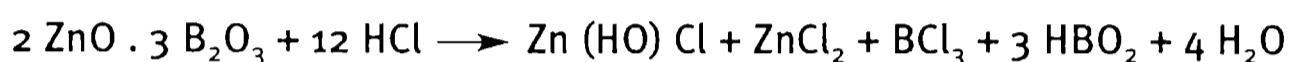
2. El óxido de antimonio, como un aditivo sinérgico en las resinas que contienen cloro, y el borato de cinc, debido a su comportamiento endotérmico, explican el rendimiento excelente de algunas de las pinturas experimentales determinadas por los diferentes procedimientos llevados a cabo en este estudio.

3. El borato de cinc 2 : 3 : 7,5 supera el comportamiento del borato de cinc 2 : 3 : 3,5. Esto estaría corroborado por los análisis térmicos llevados a cabo que podrían explicar el citado comportamiento de ambos boratos de cinc: este mayor número molecular del agua de hidratación cuando se libera a altas temperaturas, puede difundir y absorber mayores cantidades de calor (2 : 3 : 7,5 enfriando más la superficie que el 2 : 3 : 3,5) lo cual aumenta la resistencia a la llama y retarda la propagación de la combustión.

4. Es interesante mencionar, que la sustitución total del óxido de antimonio por borato de cinc permite la formulación de pinturas retardantes de llama exitosas, si bien con un rendimiento inferior pero con una mejor relación costo/eficiencia.

5. La resina alquídica clorada utilizada en estas experiencias libera sólo 0,28 % del gas HCl en la combustión completa (las uniones carbón-cloro en el anhídrido clorédico aromático son relativamente fuertes y re-

requieren condiciones severas para que el HCl pueda producirse). Aunque esta cantidad de HCl es muy baja, podría producir una corrosión metálica intensa luego de finalizada la combustión por su disolución en el agua condensada sobre la superficie (por ejemplo sobre sistemas electrónicos donde la limpieza es muy difícil). La presencia de boratos de cinc en las pinturas retardantes de llama permitiría llevar a cabo la siguiente reacción química de neutralización:



y consecuentemente se evitaría o al menos controlaría la volatilización del HCl durante la combustión. La pintura experimental 1 libera aproximadamente 0,10 % de HCl durante la combustión total, mientras que en las otras muestras este valor fue inferior a 0,02 %.

6.6 BORATO DE CINC Y ALÚMINA TRIHIDRATADA COMO PIGMENTOS IGNÍFUGOS

En este punto se estudió la influencia del óxido de antimonio utilizado conjuntamente con borato de cinc y alúmina trihidratada en pinturas retardantes de llama basadas en resinas alquídicas con diferentes contenidos de cloro.

6.6.1 COMPOSICIÓN Y ELABORACIÓN DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES

La formulación porcentual de las pinturas se indica en la Tabla 6.9, mientras que la composición de los pigmentos ignífugos y la identifica-

ción de las muestras se incluyen en la Tabla 6.10.

Ligante

El material formador de película en todas las pinturas formuladas estuvo constituido por resinas alquídicas cloradas preparadas en laboratorio siguiendo el método citado en el punto 6.3.

Teniendo en cuenta que el contenido de cloro puede incidir sobre la capacidad retardante de llama de las películas de pintura, se estudió la influencia del contenido de cloro presente en la resina alquídica (18,0; 21,1 y 24,9 % en peso).

Tabla 6.9

Composición de las pinturas retardantes de llama *

Componentes	% de sólidos en volumen
Dióxido de titanio	11,5
Pigmento ignífugo	6,0
Sulfato de bario	25,4
Resina alquídica clorada (sólidos)**	52,4
Bentone (gel)	2,8
Aditivos	1,9

* Concentración de pigmento en volumen (PVC), 45,0 %

** Tres niveles de cloro en la composición: 18,0, 21,1 y 24,9 %

Tabla 6.10

Composición de los pigmentos ignífugos e identificación de las pinturas retardantes de llama

Muestra	Composición	Relación en volumen
1	Trióxido de antimonio	—
2	Trióxido de antimonio/borato de cinc	2/1
3	Trióxido de antimonio/borato de cinc	1/1
4	Trióxido de antimonio/borato de cinc	1/2
5	Borato de cinc	—
6	Trióxido de antimonio/alúmina trihidratada	2/1
7	Trióxido de antimonio/alúmina trihidratada	1/1
8	Trióxido de antimonio/alúmina trihidratada	1/2
9	Alúmina trihidratada	—
10	Borato de cinc/alúmina trihidratada	2/1
11	Borato de cinc/alúmina trihidratada	1/1
12	Borato de cinc/alúmina trihidratada	1/2
13	Trióxido de antimonio/borato de cinc/alúmina trihidratada	1/1/2
14	Trióxido de antimonio/borato de cinc/alúmina trihidratada	2/1/3
15	Trióxido de antimonio/borato de cinc/alúmina trihidratada	1/2/3

Pigmentos ignífugos

Con el propósito de establecer la influencia de los pigmentos ignífugos empleados para sustituir el trióxido de antimonio (borato de cinc y alúmina trihidratada) se consideraron diversas combinaciones entre ellos.

En todos los casos, la cantidad total de pigmentos ignífugos fue 6,0 % en volumen sobre los sólidos de las pinturas.

En relación con el borato de cinc, éste fue preparado en laboratorio mientras que el trióxido de antimonio y la alúmina trihidratada fueron productos comerciales.

Pigmentos y extendedores

En todas las formulaciones estudiadas, se incorporó dióxido de titanio (rutilo) con el objetivo de otorgar un adecuado poder cubriente a la película, y sulfato de bario como extendedor, a fin de mejorar la dureza de la película seca; este último además tiene la capacidad de actuar como ignífugo en fase sólida.

Solvente

Se empleó aguarrás mineral teniendo en cuenta su elevado punto de inflamación (39 °C) y punto de ebullición (160° - 200 °C), en comparación con aquéllos otros solventes usualmente seleccionados en la preparación de pinturas.

Por otra parte, éste presenta reducido poder contaminante (máximo admisible en el aire 500 ppm o 200 mg.m⁻³).

Aditivos

Fueron incorporados diferentes aditivos con el propósito de mejorar las propiedades y características de la pintura y/o película.

Se emplearon naftenatos de circonio y de cobalto como agentes secantes a fin de acelerar la conversión de la película líquida a sólida; un aditivo electroneutro como agente dispersante, y gel de Bentone como agente espesante para regular la viscosidad de la pintura y alcanzar una adecuada nivelación de la película y una satisfactoria resistencia al chorro en superficies verticales.

Preparación de las pinturas

La elaboración de las pinturas se realizó en escala de laboratorio empleando un molino horizontal de alta velocidad con el propósito de lograr una adecuada distribución de tamaños de las partículas del pigmento; la última determinación se realizó en forma indirecta empleando un viscosímetro a bajas velocidades de corte (similar contenido de sólidos). Los agentes secantes fueron incorporados al envase una vez finalizada la dispersión de los pigmentos.

6.6.2 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD IGNÍFUGA

Las probetas fueron preparadas de manera similar a la indicada en el punto 6.4.2. En este caso el espesor final de la película seca fue de 70/80 μm . Se empleó un esmalte alquídico comercial como referencia.

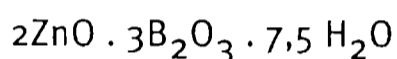
En cada probeta se realizó la determinación del Índice Límite de Oxígeno (LOI) según lo detallado en el Capítulo 5, Pinturas intumescentes.

6.6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

► Caracterización de los pigmentos ignífugos

El trióxido de antimonio empleado presenta las mismas propiedades que el incluido en las composiciones formuladas para establecer la influencia del PVC y del nivel de dicho pigmento ignífugo sobre la eficiencia de pinturas retardantes de llama (punto 6.4.3).

Con relación al borato de cinc utilizado como sustituto parcial o total del óxido de antimonio, éste fue elaborado en laboratorio por reacción del óxido de cinc con ácido bórico, según la siguiente fórmula:



El borato de cinc elaborado no contiene óxido de cinc libre a fin de evitar los efectos negativos sobre la estabilidad térmica de algunos compuestos halogenados.

El análisis termogravimétrico (TGA) del borato de cinc preparado para esta experiencia (Figura 6.7, realizado en presencia de Argón a 10 °C/min, celda de alúmina), muestra una alta estabilidad térmica en la etapa inicial de descomposición (aproximadamente a los 150 °C), esto se debe al agua de hidratación retenida a la temperatura citada, la alta temperatura de deshidratación puede explicarse por la ausencia de agua intersticial en los cristales. A 800 °C queda retenida una fracción en peso de aproximadamente 76 %. El borato de cinc empleado en este estudio presenta una marcada similitud con el elaborado anteriormente (Figura 6.2).

La determinación de las temperaturas de reacción endotérmicas y exotérmicas del borato de cinc fue realizada utilizando un Análisis Térmico Diferencial (DTA) a una velocidad programada de barrido de 10 °C/min en atmósfera de Argón. Las curvas experimentales muestran los picos endotérmicos a 173° y 195 °C (Figura 6.8).

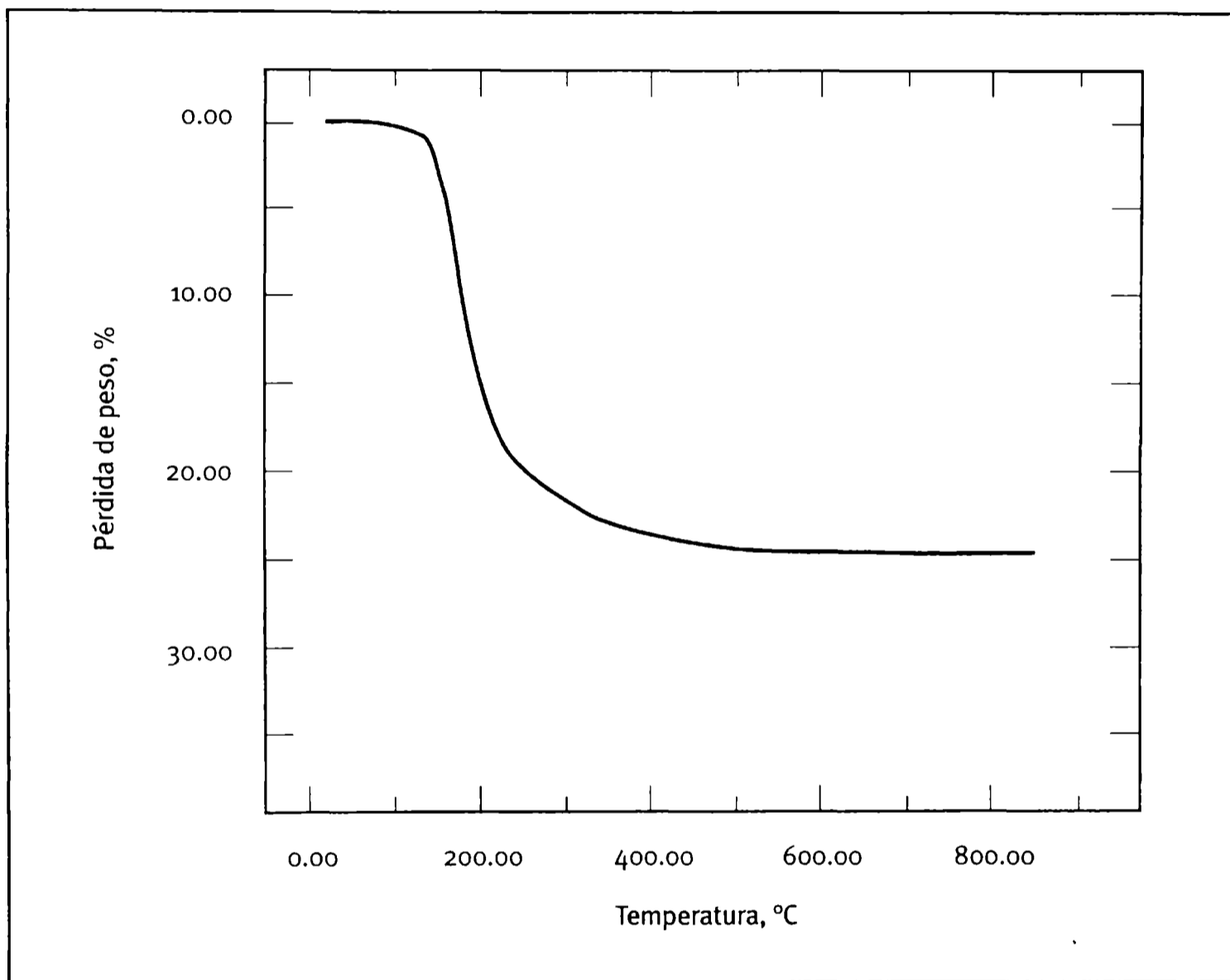


Figura 6.7
Análisis termogravimétrico (TGA) del borato de cinc

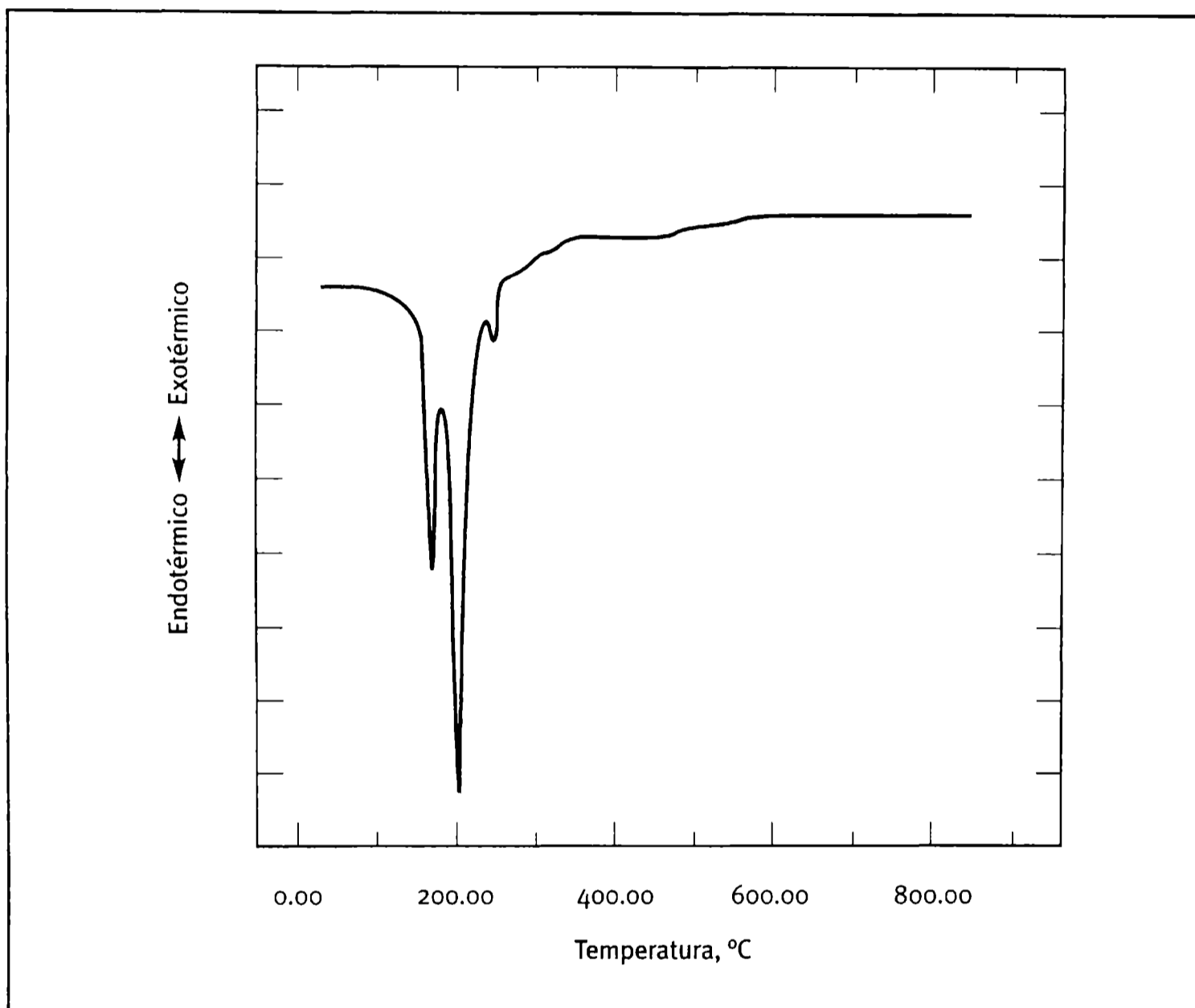


Figura 6.8
Análisis Térmico Diferencial (DTA) del borato de cinc

Con respecto a la alúmina trihidratada, éste es un producto blanco cristalino de un tamaño de partícula extremadamente fino y uniforme.

Químicamente es considerado como el óxido de aluminio en combinación con tres moléculas de agua de hidratación o como hidróxido de aluminio.

Técnicamente esto último es correcto ya que la alúmina trihidratada consiste en tres iones hidroxilo en combinación con un ion aluminio.

Sin embargo, como las moléculas de agua pueden ser expulsadas a temperaturas elevadas, comúnmente se lo prefiere nombrar como alúmina trihidratada (37).

Las curvas de DTA de la alúmina trihidratada muestran tres regiones de actividad endotérmica (Figura 6.9); la primera ocurre cerca de los 242 °C, la segunda aparece desde los 250° a 350 °C con un pico máximo endotérmico aproximadamente a los 311 °C y otro próximo a los 538 °C. Estos resultados fueron confirmados por medio de un TGA el cual muestra también una fracción en peso remanente de 64,5 % a 800 °C para este extendedor endotérmico (Figura 6.10).

Es importante mencionar que ambos extendedores, el borato de cinc y la alúmina trihidratada, presentan baja solubilidad en agua y por lo tanto una excelente permanencia en la película bajo condiciones exteriores de humedad. Por otra parte, no producen humos tóxicos al ser calentados.

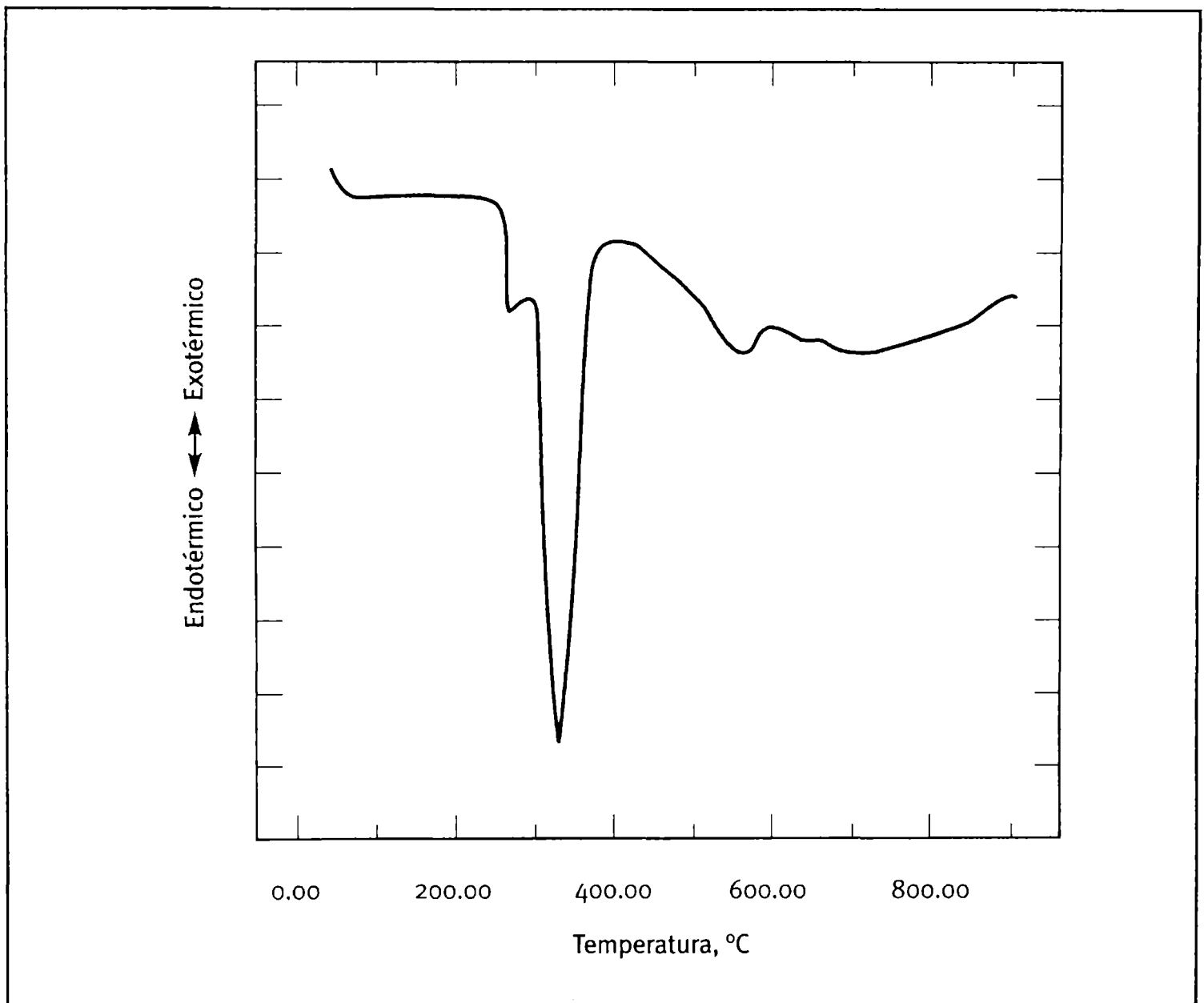


Figura 6.9

Análisis Térmico Diferencial (DTA) de la alúmina trihidratada

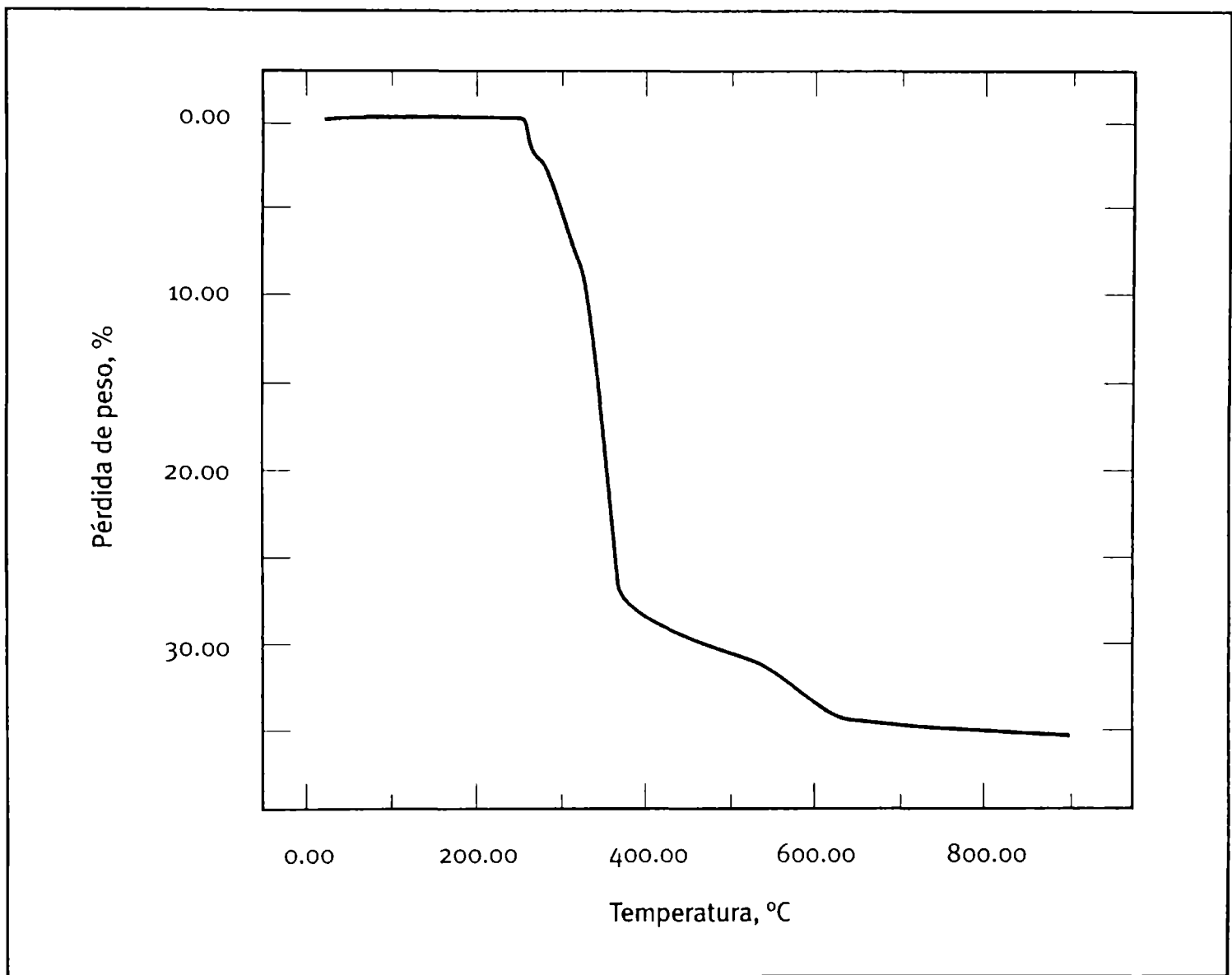


Figura 6.10

Análisis termogravimétrico (TGA) de la alúmina trihidratada

Índice Límite de Oxígeno (LOI)

Los resultados experimentales correspondientes al ensayo LOI se indican en la Tabla 6.11, todas las probetas fueron evaluadas por triplicado a 20 °C aproximadamente y algunas de ellas mostraron capacidad autoextinguible ya que sus Índices Límites de Oxígeno fueron más altos que aquéllos correspondientes al límite experimental para este tipo de cámara LOI 28 % (89).

El análisis de los resultados indica una influencia significativa del contenido de cloro en la resina sobre los valores LOI. Las muestras elaboradas con 24,9 % de resina clorada mostraron un comportamiento superior; luego, en orden decreciente, aquéllas pinturas con 21,1 % y 18,0 % de resina clorada respectivamente.

Todas las pinturas retardantes de llama con altos contenidos de cloro en la resina cumplieron ampliamente los requerimientos del ensayo, pero con algunas diferencias de rendimiento entre ellas.

Por otro lado, en el caso particular de las pinturas elaboradas con 18,0 % de resina clorada, sólo aquéllas con borato de cinc/alúmina trihidratada (pinturas 10/12) y con óxido de antimonio/borato de cinc/alúmina trihidratada (pinturas 13/15) aprobaron el ensayo (valores de LOI superiores a 28 %).

En relación con el comportamiento de los pigmentos ignífugos, aquéllas pinturas con 21,1 % y 24,9 % de resina clorada demostraron que es preferible el uso de borato de cinc en combinación con óxido de antimonio para alcanzar el máximo rendimiento (pinturas 2/4); en cambio con borato de cinc solamente (pinturas 5) demostró una inferior efectividad en el ensayo LOI con respecto a las combinaciones de borato de cinc y óxido de antimonio (relaciones 2/1; 1/1 y 1/2) dando un comportamiento similar al del óxido de antimonio solo (pintura 1).

Tabla 6.11

Índice Límite de Oxígeno *, %

Pintura	Contenido de Cloro en la resina, %		
	Bajo	Medio	Alto
1	24	30	44
2	24	32	52
3	22	34	55
4	23	32	53
5	23	26	32
6	26	33	51
7	26	32	49
8	27	32	48
9	23	25	28
10	37	39	43
11	34	37	39
12	34	36	38
13	35	45	61
14	36	47	58
15	37	44	62
Pintura alquídica comercial: 13			

* Promedio de tres valores

El agua de hidratación del borato de cinc, cuando es liberada a altas temperaturas, puede difundir y enfriar la superficie; el borato de cinc anhidro resultante produce una vitrificación y exhibe buenas propiedades de aislamiento, inhibiendo una posterior oxidación del carbón. Por otro lado el óxido de antimonio, retardante de llama en fase vapor, posee pequeños efectos sobre la formación del carbón.

En cuanto a la alúmina trihidratada utilizada en pinturas con altos, medios o bajos contenidos de resina clorada en su composición, a través de los resultados de la Tabla 6.6 se observa una mejora en el rendimiento con una sustitución parcial del óxido de antimonio por alúmina trihidratada (pinturas 6/8); sin embargo el reemplazo total de óxido de antimonio con alúmina trihidratada (pintura 9) redujo significativamente los valores de LOI.

Cuando la alúmina trihidratada es calentada a altas temperaturas, deja en libertad el agua de hidratación que disipa el calor; en realidad esto no alcanza para extinguir el fuego pero el calor absorbido durante la liberación del agua de hidratación aumenta la resistencia al fuego y retarda la propagación del calor. La alúmina trihidratada utilizada sola demostró no ser muy efectiva en los niveles incorporados para el estudio de las pinturas retardantes de llama.

Con relación a aquellas muestras (24,9 % de resina clorada) en las que el óxido de antimonio fue reemplazado totalmente con borato de cinc/alúmina trihidratada (pinturas 10/12), los valores de LOI fueron más bajos que en aquéllas alcanzadas con óxido de antimonio solo (pinturas 1), con óxido de antimonio/borato de cinc (pinturas 2/4) y también con óxido de antimonio/alúmina trihidratada (pinturas 6/8). Por otro lado, las pinturas 10/12 exhibieron mejores valores LOI que aquellas muestras con borato de cinc y alúmina trihidratada solas (pinturas 5 y 9 respectivamente).

La combustión de las pinturas 10, 11 y 12 sobre paneles de acero indicaron que la combinación borato de cinc/alúmina trihidratada produce a altas temperaturas un residuo poroso y duro, el cual podría proteger la película de pintura remanente de una propagación posterior de la llama (la capa vidriada actúa como una barrera térmica).

Resulta interesante observar que el reemplazo total de óxido de antimonio con borato de cinc/alúmina trihidratada condujo a un muy buen comportamiento en el ensayo LOI de las pinturas 10/12, incluyendo las composiciones basadas en resinas alquídicas de bajo o medio contenido de cloro (18,0 y 21,1 % respectivamente).

Con respecto a las pinturas retardantes de llama 13, 14 y 15 (24,9 % de resina clorada); la sustitución parcial de óxido de antimonio por borato de cinc/alúmina trihidratada mejoró significativamente el comportamiento. Los valores LOI fueron 61, 58 y 62 % respectivamente, siendo estos valores los mayores entre las pinturas estudiadas. Además, las pinturas mencionadas con 18,0 y 21,1 % de resina clorada también aprobaron el ensayo. El óxido de antimonio empleado como un aditivo sinérgico en las resinas con contenidos de cloro y la acción mencionada de la combinación borato de cinc/alúmina trihidratada, explicaría el excelente comportamiento en los ensayos LOI.

6.7 PINTURAS RETARDANTES DE LLAMA CON PROPIEDADES ANTICORROSIVAS

6.7.1 INTRODUCCIÓN

En general el término corrosión es comúnmente definido como la alteración de un material promovido por el medio ambiente. La oxidación del hierro involucra usualmente reacciones del tipo electroquímico muy complejas; esto tiene lugar no sólo en sustratos desnudos sino también en aquéllos aparentemente protegidos por un sistema de pinturas.

La función de una película anticorrosiva es retardar el fenómeno.

Sin embargo, en muchos casos, las estructuras metálicas son portantes de cargas importantes de una estructura; en consecuencia, requieren por razones de seguridad simultáneamente la aplicación de cubiertas retardantes del fuego.

El objetivo del presente trabajo fue el desarrollo de pinturas ignífugas con elevada capacidad inhibidora de la corrosión metálica con el objetivo de alcanzar una respuesta simultánea a las dos exigencias antes mencionadas.

6.7.2 FORMULACIÓN DE LAS PINTURAS

Pigmentación

Las muestras experimentales incluyeron diferentes pigmentos inhibidores de la corrosión, tales como mica, óxido de hierro micáceo (104-109) y fosfito básico de cinc (110).

En todos los casos otros dos pigmentos extendedores se seleccionaron para su empleo conjunto, óxido férrico rojo y talco micronizado, relación 1/1 en volumen. La relación pigmento inhibidor/extendedor fue 1/1 en volumen.

El pigmento ignífugo empleado como retardante de llama fue el trióxido de antimonio ya que es un pigmento de comprobada actividad ignífuga (puntos 6.4, 6.5 y 6.6). El contenido en volumen fue del 10,0 % expresado sobre el total de pigmento.

Finalmente, el dióxido de titanio (variedad rutilo) fue empleado para otorgarle a la película un adecuado poder cubritivo en un nivel del 30 % en volumen sobre el pigmento. La Tabla 6.12 incluye la composición del pigmento.

Tabla 6.12

Composición del pigmento, % en volumen

Pigmento	Composición		
	A	B	C
Mica	50,0	---	---
Óxido de hierro micáceo	---	50,0	---
Fosfito básico de cinc	---	---	50,0
Talco micronizado	5,0	5,0	5,0
Ferrite rojo	5,0	5,0	5,0
Trióxido de antimonio	10,0	10,0	10,0
Dióxido de titanio	30,0	30,0	30,0

6.7.3 MATERIAL FORMADOR DE PELÍCULA

Esta es una variable de significación sobre el comportamiento en servicio de una cubierta protectora. En este trabajo se empleó un ligante clorado de tres componentes que confiere alto espesor a la película: caucho clorado 10 cP, parafina clorada 70 % y parafina clorada 42 %, en relación 50/33/17 en peso. La mezcla solvente estuvo constituida por xileno/hidrocarburo aromático C₉ y butilglicol en relación en peso 8/2/1.

6.7.4 CONCENTRACIÓN DE PIGMENTO EN VOLUMEN

En las pinturas anticorrosivas la concentración de pigmento en volumen (PVC) debe ser ligeramente más baja que la concentración crítica (CPVC); de esta forma se alcanza una satisfactoria capacidad anticorrosiva, buena adhesión, bajo brillo y entre otras propiedades una reducida tendencia al ampollado.

En las pinturas retardantes de llama también es deseable que el PVC sea alto (pero para alcanzar buenas propiedades de película se elige un PVC ligeramente menor que el CPVC) con el propósito de reducir los contenidos de material combustible en la composición. Se estudió la influencia del contenido de pigmento en volumen con variaciones de PVC de 5 %, entre 30,0 y 55,0 %.

6.7.5 ELABORACIÓN DE LAS PINTURAS

Las pinturas fueron preparadas en duplicado en laboratorio empleando un molino de bolas de 1,0 litro de capacidad total. Las características operativas fueron consideradas especialmente de manera de obtener una dispersión eficiente del pigmento (96).

En primer lugar se incorporó el ligante a la jarra realizando la dispersión de los pigmentos durante 24 horas; el óxido de hierro micáceo se incorporó 6 horas antes de completar la elaboración.

6.7.6 ENSAYOS DE LABORATORIO

► Ensayo de Niebla Salina y Cámara de Humedad Relativa al 100 %

Se utilizaron para los ensayos paneles de acero SAE 1010 de 150 x 80 x 2 mm cuyas superficies (grado inicial A) fue arenada hasta alcanzar el grado Sa 2 1/2 (SIS 055900-67) obteniendo una rugosidad máxima de 25 µm; luego fueron desengrasados con tolueno en fase vapor.

Las pinturas experimentales se aplicaron con pincel alcanzando un espesor de 200 ± 5 µm de película seca. Cada capa fue aplicada dejando un lapso de 24 horas entre ellas.

Los paneles pintados permanecieron durante 48 horas en condiciones de laboratorio y luego fueron ubicados en la Cámara de Niebla Salina (ASTM B 117-90). El ensayo se realizó por duplicado siendo examinadas las superficies luego de 200, 500 y 1000 horas de exposición; se calcularon los valores promedio.

La restante serie de paneles fue colocada en una cámara cerrada conteniendo mezclas de aire y vapor saturado (ASTM D 2247-92). Dichas superficies fueron examinadas luego de 200, 500 y 1000 horas. Este ensayo también se realizó por duplicado y se promediaron los resultados obtenidos.

► Índice Límite de Oxígeno

Este ensayo se llevó a cabo empleando paneles similares a aquéllos utilizados para evaluar la resistencia a la niebla salina y en cámara de HR 100 %, pero se realizó la evaluación sólo a las pinturas con alta eficiencia anticorrosiva.

El método fue oportunamente descrito en el Capítulo 5. Pinturas intumescentes.

6.7.7 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Ensayo de niebla salina - Grado de oxidación

Los valores promedio del ensayo se muestran en la Tabla 6.13. El grado de oxidación fue evaluado de acuerdo a la norma ASTM D 610.

La escala de calificación varía desde 10 (panel no oxidado o con menos del 0,01 % de la superficie oxidada) hasta 0 (superficie totalmente oxidada).

El grado de oxidación de los paneles pintados para cada pigmento incluido en la composición de las pinturas, exhibieron marcado descenso de la eficiencia anticorrosiva de las pinturas a medida que se incrementó el PVC. Sin embargo, se observó una abrupta reducción en la capacidad protectora por encima de determinados niveles de pigmento, considerados como valores críticos, CPVC. En las pinturas formuladas con la pigmentación A, el CPVC se ubicó cercano al 55,0 % mientras que en aquellas pinturas con las composiciones B y C en la formulación, los valores de pigmentación críticos fueron cercanos al 45,0 %.

Cámara de Humedad Relativa 100 % - Grado de ampollamiento

Los valores promedio correspondientes a 200, 500 y 1000 horas de ensayo se indican en la Tabla 6.14.

El grado de ampollamiento fue evaluado utilizando la norma ASTM D 714 que permite el empleo de patrones de referencia que van desde 10 a 0, en los cuales 10 representa a un panel sin ampollamiento, 8 con ampollas de pequeño tamaño fácilmente visibles; luego 6, 4 y 2 indican un aumento progresivo del tamaño de las ampollas.

La frecuencia se define cualitativamente como F (poco), M (medio), MD (medianamente denso) y D (denso).

El ampollamiento correspondió al fenómeno osmótico, esto es el ampollamiento observado exclusivamente por difusión de agua a través de la película de pintura y no de la oxidación.

Como era de esperar, cuando aumenta el PVC mejora la resistencia al ampollamiento, debido a una alta permeabilidad de la película (111). Por esta razón, las pinturas anticorrosivas son generalmente formuladas con un PVC ligeramente menor que el CPVC, así el agua puede difundir hacia el exterior de la superficie sin que se produzca la pérdida de la adhesión de la película.

Tabla 6.13

Cámara de niebla salina (ASTM B 117-90).

Grado de oxidación (ASTM D 610-85, reprobada en 1989)*

Pigmento	PVC, %	Tiempo, horas		
		500	1000	1000
Composición A	30,0	10	10	10
	35,0	10	10	10
	40,0	10	10	9
	45,0	10	9	9
	50,0	9	9	8
	55,0	8	5	4
Composición B	30,0	10	10	9
	35,0	10	9	8
	40,0	9	7	7
	45,0	7	5	4
	50,0	6	5	3
	55,0	4	3	2
Composición C	30,0	10	9	8
	35,0	10	9	8
	40,0	9	9	8
	45,0	6	6	5
	50,0	4	4	3
	55,0	2	1	0

* **Clave de la tabla:** grado de oxidación **10**, sin oxidación o menos que 0,01 % de la superficie corroída; **9**, menos que 0,03 % de la superficie corroída; **8**, menos que 0,1 % de la superficie corroída; **7**, menos que 0,3 % de la superficie corroída; **6**, menos que 1 % de la superficie corroída; **5**, 3 % de la superficie corroída; **4**, 10 % de la superficie corroída; **3**, aproximadamente un sexto de la superficie corroída; **2**, aproximadamente un tercio de la superficie corroída; **1**, aproximadamente 100 % de la superficie corroída.

Ensayo de inflamabilidad - Método de Índice Límite de Oxígeno

En base a los resultados obtenidos en los ensayos de niebla salina y cámara de HR 100 % sólo aquellas muestras con satisfactoria resistencia al ampollamiento y oxidación fueron seleccionadas para realizar los ensayos de inflamabilidad: las pinturas con la composición A del pigmento, PVC 50 y 55 % y con las composiciones B y C, PVC 40 y 45 % .

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.15. Se observa un incremento en el índice límite de oxígeno a medida que aumenta el PVC, debido al mayor contenido de componentes no combustibles en esas pinturas (acción física).

Todas las muestras fueron ensayadas por quintuplicado a temperaturas próximas a los 20 °C y demostraron capacidad autoextinguible, obteniendo índices de oxígeno más altos que aquéllos correspondientes al límite experimental para este tipo de equipo, LOI 28 % (89).

Tabla 6.14

Cámara de humedad relativa 100 % (ASTM D 2247-92).

Grado de ampollamiento (ASTM D 714-87)*

Pigmento	PVC, %	Tiempo, horas		
		200	500	1000
Composición A	30,0	2-MD	2-MD	2-D
	35,0	2-MD	2-MD	2-D
	40,0	2-MD	2-D	2-D
	45,0	3-M	3-MD	2-MD
	50,0	7-M	6-M	6-M
	55,0	9-F	8-F	8-F
Composición B	30,0	2-M	2-MD	2-D
	35,0	2-M	2-MD	2-D
	40,0	6-M	4-MD	4-MD
	45,0	8-F	8-M	7-M
	50,0	9-F	8-M	8-M
	55,0	9-F	9-F	8-F
Composición C	30,0	2-M	2-MD	2-D
	35,0	2-M	2-MD	2-D
	40,0	5-M	5-MD	5-MD
	45,0	8-M	8-M	7-M
	50,0	8-M	8-M	7-M
	55,0	9-F	8-M	8-M

*Clave de la tabla: **10**, sin ampollas; **8**, menor tamaño detectado por el ojo humano; **6**, **4** y **2** representan progresivamente tamaños mayores. Frecuencia: F, poco; M, medio; MD, medianamente denso; D, denso.

Tabla 6.15

Índice límite de oxígeno, LOI*

Pigmento	PVC, %	LOI*, %
Composición A	50,0	48
	55,0	53
Composición B	40,0	38
	45,0	44
Composición C	40,0	42
	45,0	47

* Promedio de cinco determinaciones

6.7.8 CONSIDERACIONES FINALES

Las conclusiones de este trabajo incluyen un análisis de cada pigmento anticorrosivo empleado.

Composición A

Químicamente la **mica** es un silicato de potasio y aluminio hidratado cuyos cristales tienen forma de láminas superpuestas lo cual permite su división en delgadas escamas de pigmento.

Las pinturas que contienen una cantidad adecuada de mica logran adecuada permeabilidad de película, buen poder inhibidor y resistencia a la formación de ampollas.

La acción retardante del fuego de la mica podría deberse a la liberación de moléculas de agua a altas temperaturas, con el consecuente consumo de energía durante la deshidratación; por lo tanto, generalmente se lo define como un pigmento de acción física.

Además la mica tiene una alta absorción de aceite (aproximadamente 57 g/100g); esta propiedad limita su inclusión en la formulación.

Un adecuado PVC para este tipo de pinturas fue 45,0 %.

Composición B

El óxido de hierro micáceo, procesado adecuadamente, presenta partículas laminares. Cuando se aplica una pintura basada en este pigmento, las partículas se ordenan en forma paralelas a la superficie y ligeramente solapadas. Cuando las pinturas anticorrosivas son adecuadamente formuladas y elaboradas este sistema multicapa actúa como una efectiva barrera; de esta forma la permeabilidad de la película satisface

los requerimientos de compatibilidad entre la resistencia al ampollamiento y la oxidación de la película.

Este pigmento no es tóxico ni inflamable, por lo tanto justifica el comportamiento autoextinguible de la película, calificación obtenida por las pinturas que contienen este pigmento en su composición.

Además, presenta baja absorción de aceite (aproximadamente 11 g/100g), lo cual permite formular productos con alto contenido de este pigmento en la formulación.

Teniendo en cuenta todos los ensayos llevados a cabo, el mejor resultado fue obtenido con un PVC de 55,0 %.

Composición C

El fosfito básico de cinc es un eficiente inhibidor de la corrosión metálica; además exhibe una reducida solubilidad en agua y una muy baja toxicidad.

Presenta baja absorción de aceite (aproximadamente 18g/100g), lo cual permite la incorporación de altos niveles en la formulación, con las ventajas que esto otorga a este tipo de pinturas: elevada capacidad anticorrosiva, resistencia a la formación de ampollas y alta eficiencia ignífuga. La muestra con PVC 55,0 % exhibió el mejor comportamiento, obteniéndose también excelentes resultados con PVC 45,0 y 50,0 %.

ANEXO III

PINTURAS RETARDANTES DE LLAMA

RESISTENCIA A LA LLAMA INTERMITENTE DE UN MECHERO BUNSEN

PROPUESTA DE NORMA

A. Objetivo

Determinar la resistencia a la llama intermitente de películas de pinturas aplicadas sobre un sustrato combustible.

B. Probetas

B.1 Material, forma y dimensiones. Las probetas para ensayo de pinturas retardantes de llama que se aplicarán en servicio sobre un sustrato combustible deberán construirse con el mismo tipo de material de base mientras que aquéllas que se emplearán sobre una superficie metálica o bien sobre un sustrato no conocido deberán elaborarse de *Araucaria angustifolia*, sin imperfecciones, estacionadas en ambiente de laboratorio durante 6 meses como mínimo. En todos los casos las probetas tendrán forma de prisma rectangular, de 200 x 100 x 3 mm.

B.2 Número de ensayos. Se realizarán determinaciones por triplicado.

B.3 Aplicación de la pintura. La pintura en examen se aplicará sobre toda la superficie de las probetas preparadas según B.1 empleando pincel o soplete sin aire comprimido (IRAM 1174), en ambiente de laboratorio, a una temperatura de 20 ± 2 °C y humedad relativa de 65 ± 5 %.

El fabricante indicará el número de capas, el espesor de película, el tiempo de secado entre capas y el que se deberá dejar transcurrir antes de iniciar el ensayo, la forma de aplicación y cualquier otro detalle que puede influir

sobre los resultados.

En caso de no existir una indicación particular del fabricante de la pintura, sobre sustratos no absorbentes previamente arenados (rugosidad máxima 20 - 25 micrometros) se aplicará el número de capas necesarias para obtener un espesor total de película seca de 100 - 110 micrometros, dejando transcurrir 24 horas entre capas. Antes de comenzar la determinación se deberán estacionar durante 10 días.

Primeramente se aplicará sobre sustratos porosos cuidadosamente lijados una primera capa de la muestra de pintura diluida al 50 % en peso, empleando para ello el diluyente aconsejado por el fabricante (esta operación tiene por objeto sellar los poros existentes en el sustrato) y posteriormente capas adicionales de la pintura sin diluir, hasta alcanzar un espesor de película seca de 120 - 130 micrometros; se dejarán transcurrir 24 horas entre capas y luego de 10 días de la última aplicación, las probetas se colocarán en una estufa a 45 - 48 °C durante 24 horas para eliminar el disolvente retenido.

C. Procedimiento

La probeta, sostenida por una agarradera desde el extremo superior, se dispondrá de tal manera que su eje longitudinal presente una inclinación de 45° con respecto al plano de apoyo, mientras que su eje transversal quedará en posición paralela a este último (horizontal).

El ensayo se llevará a cabo bajo campana y sin corriente de aire y consistirá en someter el frente inferior de la probeta a la acción intermitente de la llama de un mechero Bunsen dispuesto verticalmente. La llama se ajustará de manera de alcanzar 10 mm de altura del cono azul. El orificio de salida del mechero se dispondrá a 25 mm de la superficie en examen.

La probeta pintada, en la posición antes mencionada, se someterá a la

acción de la llama durante 20 segundos, en períodos de descanso de 10 segundos. Se repetirá el ciclo de exposición al fuego/reposo, si la llama se autoextingue dentro de los 5 segundos de retirado el mechero.

Cuando el número de ciclos de comportamiento autoextinguible alcanza el valor 30 (etapa A), la acción de la llama debe extenderse a 50 segundos con períodos de descanso de 10 segundos (etapa B) y si continúa siendo autoextinguible luego de otros 35 ciclos en las condiciones citadas, la llama se mantendrá en forma constante durante 30 minutos como máximo (etapa C).

Se determina el número de ciclos con comportamiento autoextinguible calificando cada uno de ellos con uno y dos puntos para las etapas A y B respectivamente y cinco puntos por cada minuto correspondiente a la etapa C. Luego se calcula la cantidad total por panel y los resultados promedios de los 3 paneles.

Las escalas para la calificación y clasificación de las pinturas se incluyen respectivamente en las Tablas III.1 y III.2.

D. Informe

Se indicará el tipo de material empleado para la preparación de las probetas, el número de capas, el espesor de película, el tiempo de secado entre capas y el transcurrido antes de iniciar los ensayos, la forma de aplicación y cualquier otro aspecto que resulte de interés.

Se incluirá el puntaje obtenido en cada una de las determinaciones y el promedio de los mismos. Se calificará la muestra con **Aprobado** o **No Aprobado** y se clasificará además con la **Clase A, B, C** o **D** según corresponda.

E. Exigencias

E.1 La pintura que se aplicará en servicio sobre un sustrato metálico deberá presentar una calificación de **Aprobado** y como mínimo una clasificación **Clase B**.

E.2 La pintura que se aplicará en servicio sobre un sustrato combustible deberá presentar una calificación de **Aprobado** y una clasificación **Clase A**.

Nota: La presente propuesta de norma es una modificación a la incluida en un trabajo previo realizado por el mismo grupo de trabajo (63, 68); la modificación está fundamentada en la mejor eficiencia, demostrada por el ligante mixto (mayor nivel porcentual de cloro 28,5 % en peso) con respecto al alquidal clorado (22,2 % en peso).

TABLA III.1

**ESCALA DE CALIFICACIÓN EMPLEADA PARA EVALUAR
EL COMPORTAMIENTO DE LAS PINTURAS EXPERIMENTALES**

<p>10. Durante el ensayo no hay ninguna llama excepto la del mechero. La zona carbonizada no excede los 2 cm².</p>
<p>7. Cinco segundos después de retirar el mechero no persiste llama sobre la superficie. La zona carbonizada no excede los 5 cm².</p>
<p>5. Cinco segundos después de retirar el mechero no persiste llama sobre la superficie pero sí puntos de ignición sobre la zona carbonizada que perduran como máximo 10 segundos. Esta última no excede los 10 cm².</p>
<p>2. Cinco segundos después de retirar el mechero persiste la llama: el ensayo se considera No Aprobado.</p>
<p>NOTA: el ciclo exposición al fuego/descanso se repite si la calificación es igual o superior a 5.</p>

TABLA III.2

CLASIFICACIÓN DE LAS PINTURAS

Puntaje promedio en ensayo de llama intermitente	Calificación de la pintura	Clasificación de la pintura
150 o más	Aprobado	Clase A
100 a 149	Aprobado	Clase B
50 a 99	No aprobado	Clase C
49 o menos	No aprobado	Clase D

▶ CONCLUSIONES

El fuego ha acompañado y servido al Hombre desde la prehistoria; la extensión del hábitat humano y la evolución del conocimiento provocaron la ampliación del campo de aplicación del fuego y consiguientemente la necesidad de entenderlo como fenómeno. No obstante en la actualidad, el dominio sobre él dista mucho de ser perfecto y su comprensión es aún limitada.

En contraste con los aspectos positivos que brinda el empleo del fuego, los incendios no han dejado de cobrar un terrible tributo a la sociedad, traducido no sólo en la pérdida de vidas humanas sino también en la destrucción material que no perdona tesoros artísticos ni bienes culturales.

Como una forma de avanzar en su resolución, este trabajo intenta aplicar la experiencia acopiada durante años y los conocimientos de la Ingeniería Química como herramientas aptas para evaluar los factores fundamentales que afectan al problema y encontrar las soluciones más adecuadas.

Con el propósito de llevar a cabo el plan de Tesis, en una primera etapa se calibró el instrumental a emplear (balanzas, viscosímetros, medidores de espesor de películas, durómetros, medidores de adhesión, medidores de brillo, etc.).

Luego fue optimizado el funcionamiento de los equipos empleados para la elaboración de las pinturas experimentales, particularmente los molinos de bolas con jarras de diferente tamaño (etapa fundamental). Para tal fin fueron estudiadas las variables que afectan los procesos de dispersión y posteriormente se fijaron las normas de funcionamiento con el propósito de obtener en forma confiable los resultados de los diferentes ensayos. Finalmente se realizó la puesta a punto de los equipos involucrados en las evaluaciones de las propiedades ignífugas de las pinturas aplicadas (Limiting Oxygen Index, Two Foot Tunnel, etc.).

Como quedó establecido, las pinturas retardantes del fuego se pueden clasificar básicamente en pinturas intumescentes y pinturas retardantes de llama.

Los estudios realizados con pinturas Intumescentes sobre los diferentes sustratos ensayados permiten concluir que:

- ▶ Todas las pinturas experimentales elaboradas mostraron un excelente comportamiento en el ensayo LOI y en el ensayo de llama intermitente observándose una significativa intumescencia y un desarrollo uniforme, registrándose valores entre 5 y 9 mm de altura para PVC de 60 % y entre 11 y 16 mm de altura para las formuladas con PVC de 65 %.

- ▶ Una importante consideración en el rendimiento de la protección térmica de una pintura es su capacidad para mantener sus propiedades durante la exposición a la humedad o agua. La degradación de la película ocasionada por la lixiviación o extracción del agente intumescente por el agua generalmente modifica el proceso de expansión, disminuyendo la efectividad térmica de las pinturas intumescentes. Ambos agentes deshidratantes mostraron propiedades similares no obstante la menor solubilidad en agua del polifosfato de amonio C_2 comparado con C_1 , lo convierte en el preferido para la formulación de pinturas que deben proporcionar buenos rendimientos en condiciones de humedad.

- ▶ Las determinaciones de las temperaturas endotérmicas y exotérmicas realizadas mediante un analizador térmico diferencial (DTA) y los análisis termogravimétricos (TGA) permiten concluir que cuando la alúmina hidratada se calienta a alta temperatura, libera agua de hidratación disipando de esta forma la energía térmica; no extingue el fuego pero el calor absorbido durante la liberación de agua aumenta la resistencia a la llama y retarda el ascenso de la temperatura.

El metaborato de bario empleado actuó tanto como un retardante de llama como un inhibidor de incandescencia su análisis térmico no mostró un gran comportamiento endotérmico o exotérmico en el rango de temperatura ensayado aunque es posible suponer que su alta estabilidad

térmica radica en su falta de descomposición a altas temperaturas observándose a 600 °C una pérdida de peso de sólo 9,0 %.

- ▶ Los ensayos de conductividad térmica permitieron extraer algunas conclusiones con respecto a la influencia de los extendedores agregados como reemplazo parcial del dióxido de titanio. Se observó que algunas pinturas mostraron una protección térmica superior por incorporación de un extendedor endotérmico como el óxido de aluminio hidratado; este pigmento reduciría el calor de descomposición exotérmico producido durante la intumescencia en la zona de pirólisis. En cambio, no se observaron diferencias significativas en las muestras con dióxido de titanio o dióxido de titanio / metaborato de bario: los valores tiempo / temperatura no se modificaron por incorporación de este extendedor.

- ▶ La concentración de pigmento en volumen demostró tener una influencia muy significativa sobre la altura de la intumescencia y la velocidad de propagación de la llama. Altas concentraciones de pigmento permitieron alcanzar el mejor comportamiento ignífugo. Se observó a través de los resultados que la eficiencia de las pinturas intumescentes fue superior para composiciones con PVC de 65 % comparados con otras formulaciones con PVC de 60 %. Valores de PVC por encima del valor crítico no fueron considerados por su incidencia sobre determinadas propiedades en servicio.

- ▶ Las pinturas intumescentes tienen en general pobres propiedades reológicas; las películas secas tienen muy bajo brillo, alta porosidad, baja resistencia a la intemperie y además requieren periódicos repintados por su limitada vida útil.

- ▶ Las pinturas intumescentes normalmente se deben aplicar con altos espesores de película, a fin de alcanzar la máxima eficiencia ignífuga.

Además se formularon y elaboraron pinturas retardantes de llama; se alcanzaron las siguientes conclusiones:

- ▶ La concentración de pigmento en volumen (PVC) influyó significativamente en la capacidad retardante de llama de las pinturas elaboradas. El PVC de 45,0 % ó 55,0 % según el tipo de ligante (nivel porcentual de cloro en su composición) fueron los que condujeron al mejor comportamiento; este hecho se podría atribuir a que un incremento en la concentración de pigmento disminuye porcentualmente el contenido de material orgánico combustible (mayor eficiencia) hasta llegar sin embargo a un nivel de ligante tan reducido (muy bajo contenido de cloro, responsable de la acción ignífuga) que la capacidad retardante decrece (menor eficiencia).

- ▶ El contenido de trióxido de antimonio en la composición de las pinturas incidió significativamente sobre la eficiencia de las muestras en el ensayo de llama intermitente. Niveles más altos de trióxido de antimonio incrementaron la capacidad ignífuga. Sin embargo, por encima de un determinado valor característico de cada formulación, no se logra una mayor eficiencia; en consecuencia por razones económicas se debe seleccionar el contenido más bajo (menor relación trióxido de antimonio/cloro) que no afecte el citado comportamiento.

- ▶ Resulta destacable el aporte que significa el reemplazo total o parcial del trióxido de antimonio por borato de cinc en la formulación de pinturas retardantes de llama ya que este último genera compuestos anhídros luego de la combustión, los cuales sufren una vitrificación inhibiendo posteriores oxidaciones del residuo carbonoso; por otro lado, el óxido de antimonio (retardante de llama en fase vapor) tiene baja influencia sobre dicho residuo.

El óxido de antimonio, como un aditivo sinérgico en las resinas que contienen cloro, y el borato de cinc, debido a su comportamiento endotér-

mico, explican el rendimiento excelente de algunas de las muestras experimentales determinadas por los diferentes procedimientos realizados.

- ▶ El borato de cinc 2: 3: 7,5 supera el comportamiento del borato de cinc 2: 3: 3,5 lo cual está corroborado por los análisis térmicos llevados a cabo; el mayor número de moléculas de agua de hidratación; las que se liberan a altas temperaturas, pueden difundir y absorber elevadas cantidades de energía térmica lo cual aumenta la resistencia a la llama y retarda la propagación de la combustión.

- ▶ Las resinas cloradas empleadas para estas experiencias liberan sólo 0,28 % y 0,41 % del gas HCl en la combustión completa para el ligante mixto y el alquidal, respectivamente (las uniones C-Cl en el anhídrido clorédico aromático son relativamente más fuertes y requieren condiciones severas para que el HCl pueda producirse). Aunque estas concentraciones son muy bajas, podría producir una corrosión metálica intensa luego de finalizada la combustión por su disolución en el agua condensada sobre la superficie (por ejemplo sobre sistemas electrónicos donde la limpieza es muy difícil). Los boratos de cinc permitirían neutralizar el HCl y consecuentemente se evitaría o al menos controlaría la volatilización del HCl durante la combustión. En general las muestras experimentales sólo liberaron aproximadamente 0,02 % de HCl durante la combustión total.

Finalmente, resulta oportuno mencionar que estos estudios intentan colaborar no sólo en entregar más y mejores elementos para la lucha contra el fuego sino también para aumentar la concientización que la sociedad tiene del problema a fin de conducir a legislaciones más severas que otorguen una mayor seguridad a la población. Esto se pone de manifiesto en la propuestas de Normas desarrolladas para la realización de los distintos ensayos experimentales de las pinturas retardantes del fuego (Anexos I, II y III), las que permitieron calificar y clasificar las pinturas experimentales.

Referencias bibliográficas

CAPÍTULO 1

1. Athey, R., Shaw, P. - The problem with fire, *European Coat. J.*(10), 428-431, 1999.
2. Hindersinn, R.R. - Historical aspects of polymer fire retardance, *Fire and polymers*, G. Nelson Editor, ACS Symposium Series, Washington, USA, 87-96, 1990.
3. Chang, R. - Química, Ed. Mc Graw-Hill Co, 6ta ed., Méjico, 1999.
4. Castellan G. - Fisicoquímica, Ed. Addison Wesley, 2da ed., Méjico, 107-161, 1987.
5. Detrell Casellas, J. - Curso sobre Reacción al Fuego de los Materiales Poliméricos, España, 1988.
6. Barrow G. M. - Química física, Editorial Reverté, 3ra ed., Barcelona, España, 255-284, 1978.
7. Atkins C. - Química física, Ed. Addison Wesley, 3ra ed., Méjico, 109-155, 1999.
8. Levine I. - Fisicoquímica, Ed. Mc Graw-Hill, tomo I, Méjico, 1991.
9. Sargent, P. -Multi-layer paint: the fire problem, *Pigm. & Resin Technol.* 27 (6) 361-370, 1998.
10. Vershueren K. - Handbook of environmental data on organics chemicals, 2nd edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York, USA, 1983.
11. Weast R. C., Astle M. J., Beyer W.H. - CRC Handbook of chemistry and physics, 65th edition, CRC Press Inc., Florida, USA, 1984.
12. Tedesco P. - Introducción a la Química, Ediciones de la UNLP, La Plata, 2000.

13. Sienko M. J., Plane R. A. - Química, Ed. Mc Graw-Hill Co., Méjico, 1986.
14. Manahan S. E. - Environmental chemistry, 4th ed. Lewis Pub., Boston, USA, 1991.
15. Levin B. C., Gann R. G. - Toxic potency of fire smoke, Fire and polymers, G. Nelson Ed., ACS Symposium Series, Washington, USA, 3-12, 1990.

CAPÍTULO 2

16. Hilado C. J. - Decomposition, combustion and propagation. Flammability handbook for plastics, 4th edition, Technomic Pub., Pennsylvania, USA, 37-65, 1990.
17. Malhotra H. L. - Fire safety. Behaviour of wood products in fire. Timber Comitee of the United Nations, Pergamon Press, Oxford, UK, 3-19, 1977.
18. Hobara T. - Estimation of lethal toluene concentration from accidental death of paint workers. Ind. Health, 38, (2), 228-231, 2000.
19. Hirschler, M. (1993) Carbon monoxide and human lethality: fire and non-fire studies, Hirschler Ed., Elsevier, New York, USA, 1993.
20. Markezich, R., Aschbacher, D. - Use of chlorinated flame retardant in combination with other flame retardant. Proc. ACS, Pol. Mat. Sci. and Eng. 71, 34-41, 1994.
21. Hartzell, G., - Assessment of the toxicity of the smoke, Advances in combustion toxicology, Technomic Ed., Lancaster, USA, vol. 1, 8-18, 1988.
22. Hartzell, G., Stacey, H., Switzer, W., Priest, D. - Modeling of toxicological effects of fire gases, J. of Fire Sci. 3 (5) 330-342, 1985.

23. Ostman B., Back E. - Means to evaluate panel materials in fire and the role of fire retardants. Behaviour of wood products in fire. Timber Comitee of the United Nations, Pergamon Press, Oxford, UK, 61-71, 1977.
24. Urbanik E. - Fire resistant fibre board. Behaviour of wood products in fire. Timber Comitee of the United Nations, Pergamon Press, Oxford, UK, 49-53, 1977.
25. Allman, F., Leigh, J., - Intumescent coatings for protection of steel, J. Oil Col. Chem. Assoc., 72 (5) 181-184, 1989.
26. Senkoski, E. - Coatings for fire protection in utility plants, J. of Prot. Coat. and Linings, 12 (11), 52-59, 1995.
27. Giúdice, C., del Amo, B. - Fire retardant paints, European Coat. J. (5) 248-258, 1992.
28. Jahn E. C., Strauss R.W. - Handbook of Industrial Chemistry. Industrial Chemistry of Wood. J. Kent editor, Van Nostrand Reinhold Co., New York, USA, 435-487, 1974.
29. Hicks H. D. - Building codes. Handbook of fire retardant coatings and fire retardant services. Technomic Pub., Pennsylvania, USA, 10-12, 1990.
30. Compin B. - Behaviour of wood structures and structures. Behaviour of wood products in fire. Timber Comitee of the United Nations, Pergamon Press, Oxford, UK, 85-87, 1977.

CAPÍTULO 3

31. Shalaby W. S. - Thermoplastic polymers. Thermal characteristic of polymeric materials. E. Turi Ed, Academic Press Inc., Florida, USA, 237-354, 1981.

32. Wilkie C. A., Dong X., Susuki M. - Surface modification of polymers to achieve flame retardancy. Proceedings of the American Chemical Society, Washington, USA, (71) 296-297, 1994.
33. Corbitt R. A. - Standard Handbook of Environmental Engineering. Mc Graw-Hill Inc., New York, USA, 1990.
34. Ranney, M. W., - Fire resistant and flame retardant polymers. Acrylics. Noyes Data Corp., New Jersey, USA, 302-311, 1974.
35. Addleson L. - Heat and fire and their effects. Materials for building, vol. 4, Newnes & Butterworth Ed., London, UK, 151-159, 1976.
36. Lum R. M., Seibles L., Edelson D. Starnes W. H. - PVC flammability. Proceedings 180th National Meeting, ACS, San Francisco, USA, vol. 43, 176-180, 1980.
37. Cassidy P. E. - An overview of polymers for harsh environments. Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials: Science and engineering, Denver, Colorado, USA, vol. 56, 380-383, 1980.
38. Rinehart R. E. - Fire retardant engineered plastics by design. Fire Retardant Chemicals Assoc. Spring Conference, San Antonio, Texas, USA, 203-215, 1989.
39. Sivek R., Cesana C. - Ignition behaviour of dusts: meaning and interpretation. Proc. Safety Prog. Vol. 14 (2), 117-119, 1995.
40. Troitzsch J., Talandis J. - Fire regulations and testing of building materials. Protect. Coat. Europe, 4 (9) 45-49, 1999.
41. Fire Protection Association - Fire terms explained. Fire prevention (282) 33, 1995.
42. Favstrisky, N., Wang, J. - Flame retardant brominated styrene-based polymers,

J. of Coat. Technol. 69 (868), 39-44, 1997.

43. Mamleev V. S., Bekturov E. A., Gibov K. M. - Dynamic of intumescence of fire retardant polymeric materials. J. of Applied Pol. Sci. 70 (8) 1523-42, 1998.

CAPÍTULO 4

44. Kidder R. C. - Fire hazard assessment program and impact on industry. Fire Retardant Chemicals Assoc. Conference, Annapolis, Maryland, USA, 136,161, 1988.

45. Buchan R. B. - Harmonization on building regulations: other fire linked factors. Behaviour of wood products in fire. Timber Comitee of the United Nations, Pergamon Press, Oxford, UK, 105-107, 1977.

46. Flisi U. - Harminization of fire testing in the European Community ACS Symposium Series. Fire ans polymers. G. Nelson editor. 197th of the National Meeting ACS, Texas, USA, 479-498, 1990.

47. Pearce E. M., Khanna Y. P., Raucher D. - Thermal Analysis in polymer flammability. Thermal characterization of polymeric materials. E. Turi editor. Academic Press, Florida, USA, 793-845, 1981.

48. Dean Adams V. - Water and waste water examination manual. Determination of organics. Lewis Pub. , Michigan, USA, 163-189, 1990.

49. Dietenberger M. A. - Protocol for ignability, lateral flame spread and heat release rate using LIFT apparatus. Proceedings of the American Chemical Society, Washington, USA, (71) 104-105, 1994.

50. Hilado C. J. - Some relationships between relative toxicity and total and lethal

weight loss of polymers. 180 th National Meeting ACS, San Francisco, California, USA, 297-303, 1980.

51. Hirschler M. M. - Heat release equipment to measure smoke. ACS Symposium Series. Fire and polymers. G. Nelson editor. 197th of the National Meeting ACS, Texas, USA, 520-542, 1990.

52. Berhinig R. M. - Overview of various fire tests methods for building materials. Handbook of fire retardant coatings and fire test services. Technomic Pub. Pennsylvania, USA, 6-10, 1990.

53. Drews M. J. - Calorimetric investigation into the efficiencies of organo halogen/antimony oxides additives. 180 th National Meetings ACS, San Francisco, California, USA, 280-286, 1980.

54. Schultz N. - Practical application of the commercial cone calorimeter. Fire Retardant Chemical Association, San Antonio, Texas, USA, 239-257, 1989.

55. Hirschler M. M. - Tools available to predict full scale fire performance of furniture. Polymeric Materials Science and Engineering. Proceedings of the ACS. Washington, USA, vol. 71, 97-98, 1994.

CAPÍTULO 5

56. Aslin D. C. - The design and development of intumescent coatings for structural fire protection. J. Oil Col. Chem. Assoc., 72 (5) 185-190, 1989.

57. Anderson C. E., Dziuk J., Mallow W.A., Buckmaster J. - Intumescent reaction mechanism. J. of Fire Sci. 3 (3) 161-167, 1985.

58. Sawko, P. M., Riccitiello S. R.- Intumescent ablators as improved thermal protection materials. *J. Coat. Technol.* 49 (627) 38-42,1977.
59. Sawko P. M. Riccitiello S. R. - Intumescent coatings based on dinitrosulfanilide. *J. Coat. Technol.* 49 (624) 49-53, 1977.
60. Weil R. D., Zhu W. - Some practical and theoretical aspects of melamine as flame retardant. *Proceedings of the American Chemical Society, Washington, USA,* vol. 71, 296-297, 1994.
61. Weil, E., Mc Swigam, B., - Melamine phosphates and pyrophosphates in flame retardant coatings, *J. of Coat. Technol.* 66 (839), 75-82, 1994.
62. Farina G. - Mechanism of functioning of intumescent paints. *Anticorrosione* 7 (25) 29-33, 1999.
63. Benítez, J., Giúdice, C. - Phosphorous-based intumescent coatings. *European Coat. J.* (1,2) 52-59, 1998.
64. Pagella C. - Wheathering of water-borne intumescent coatings. *Pitture e Vernici* 74 (15) 43-50, 1998.
65. Giúdice, C., del Amo, B. - Flame retardant paints I, *European Coat. J.* (11) 740-755, 1991.
66. Dalumi N. - Durability of internal and external intumescent paint systems. *Anticorrosione* 6, (23) 23-33, 1998.
67. Ganev R., Glavchev I., Novakov P. - Self extinguishing and high flammability point coatings - *Surface Coat. Int.* 81, (11) 528-530, 1998.
68. Giúdice, C., del Amo, B. - Flame retardant paints II, *European Coat. J.* (1,2) 8-14, 1992.

69. Zaikov G. E., Lomakin S. M. - Polymer flame retardancy. *J. of Applied Polymer Sci.* 68, (5) 715-725,1998.
70. Shen K. K., Griffin T. S. - Zinc borate as a flame retardant and afterglow suppressant in polymers. *ACS Symposium Series, Fire and Polymers, 197th Meeting of the ACS, Texas, USA, 157-188,1989.*
71. Ramsay, R. - Onshore applications for intumescent coatings systems, *Surface Coat. Int.* 80 (11) 529-531, 1997.
72. Dunk, J. - Fireproofing of offshore structures with epoxy intumescent materials, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 72 (10) 413-420, 1989.
73. del Amo, B., Giúdice, C., Rascio, V. - Influence of binder dissolution rate on the bioactivity of antifouling paints. *J. Coat. Technol.*, 56 (719), 63 ,1984.
74. British Standard 476, Surface spread of flame test for materials, Part 7, 1971.
75. ASTM E 84 - Surface burning characteristics of building materials, 1980.
76. ASTM D 1360 - Fire retardancy of paints (cabinet method), 1979.
77. ASTM D 2863 - Flammability of plastics using the oxygen index method, 1974.
78. ASTM E 162 - Surface flammability of materials using a radiant heat energy source, 1979.
79. ASTM D 1433 - Rate of burning and/or extent and time of burning of flexible thin plastic sheeting supported on a 45 degree incline, 1977.
80. Billmeyer F. W. - *Ciencia de los polímeros.* Editorial Reverté, Barcelona, España, 2da Ed., 107-129, 1978.

CAPÍTULO 6

81. Green J. - Mechanism for flame retardancy and smoke suppression. *J. Fire Sci.*, 14, 426-442, 1996.
82. Fidelle T. P. - Brominated flame retardants in engineering thermoplastics. *Fire Retardant Assoc. Conference, San Antonio, Texas, USA*, 259-265, 1989.
83. Morley J. C. - The use of antimony oxide in coatings. *Fire Retardant Chem. Assoc. Conference, Maryland, USA*, 61-68, 1988.
84. Lewin M., Endo M. - Intumescent systems for flame retarding of polypropylene. *Polym. Mat. Sci. and Eng. ACS Proc., Washington, USA*, vol. 71, 235-236, 1994.
85. Shaw, R. J. - The use of flame retardant coatings on walls and ceilings. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 72 (5), 176-180, 1989.
86. Roberts, A. F., Moodie, K.- The role of insulating coatings in the fire protection of vessels. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 72 (5) 192-195, 1989.
87. Koffel W.E. - Fire retardant coatings in hospital health care. *Proc. of Conference Fire Retardant Chemical Assoc., Maryland, USA*, 34-39, 1988.
88. Caciolai M. - Testing resistance to fire. *Anticorrosione* 7, (25) 29-33, 1999.
89. Wake, L. V. - Development in fire protective paints for military equipment. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 71 (11), 378-389, 1988.
90. Hancock, R. A., Leeves, N. J. - Studies in autoxidation. Part 1. The volatile by products resulting from the autoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters. *Progress in Organic Coatings*, 17 (3), 321-358, 1989.

91. Patton, T. C. - Alkyd Resin Technology, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 15-25, 1962.
92. Bravo Rey, A. - Tecnología de las resinas alquídicas. Ed. Reverté. S.A., Barcelona, España, 85-95, 1950.
93. Giúdice, C., del Amo, B. - Flame retardant paints I. European Coatings Journal, (11), 740-748, 1991.
94. Moser F. H. - Pigment Handbook. Editor T. Patton. Wiley - Interscience Pub., New York, USA, vol. I, 281-289, 1973.
95. Payne H. F. - Organic coatings technology. Wiley & Sons, New York, USA, vol. I, 717-727, 1961.
96. Giúdice C. A., Benítez J. C., Rascio V., Presta M. - Study of variables which affect dispersion of antifouling paints in balls mills. J. Oil Col. Chem Assoc. 63, (3) 153, 1980.
97. Gloger W. A., Hurley D.W. - Pigment handbook. T. Patton editor. Wiley - Interscience Pub., New York, USA, vol. I, 85-94, 1973.
98. Bishop, D. M., Bottomley, D., Zobel, F. - Fire retardant paints. J. Oil Col. Chem. Assoc., 66 (12), 373, 1983.
99. Giúdice C. A., del Amo B., - Rev. Iberoamericana de Corrosión y Prot., 12 (2) 141, 1986.
100. Star Li J.C.R. - Statistical Inference. Edwards Brothers, Michigan, USA, vol. I, 27-39, 1969.
101. Duckworth W.E.- Statistical Techniques in Technological Research. Methuen, London, UK, 96-106, 1968.

- 102.** Scharf D. J. - Intumescent flame retardants. Fire Retardant Chemicals Assoc. Conference. Texas, USA, 183-202, 1989.
- 103.** Calbo L. J. - Handbook of coatings additives. M. Dekker editor, New York, USA, vol I, 1992.
- 104.** Bishop D. M. - Micaceous iron oxide pigments. J. Oil Col. Chem. Assoc., 64 (2), 57, 1981.
- 105.** Lyons J. W. - The chemistry and uses of fire retardants. Wiley-Interscience, New York, USA, Chapter 6, 1970.
- 106.** Giúdice C. A., Benítez J. C. - Prevention by coatings from metallic corrosion of structures submerged in sea water. A review. Corrosion Reviews, 13 (2-4), 81-90, 1995.
- 107.** Cerutti F. - Micaceous iron oxide, a non toxic solution against corrosion. Pitture e Vernici. 64 (1), 47, 1988.
- 108.** del Amo B., di Sarli A. R., Gervasi C. - Influence of micaceous iron oxide pigmentation on the protective capacity of sealers. Corrosion Prev. & Control, 37 (6), 145, 1990.
- 109.** Barnert H., Stolz O. - Lamellar micaceous iron oxide for anticorrosive coatings. European Coat. J. (11) 728-739, 1991.
- 110.** Giúdice, C. A., del Amo B. - Zinc hydroxy phosphite for corrosion protection, European Coat. J. 7-8, 490-497, 1994.
- 111.** Patton T. C. - Paint flow and pigment dispersion. Wiley & Sons. New York, USA, 182, 1979.

