

2.1.12 Calibração de uma rede de sensores de narizes eletrônicos

A resposta de um arranjo de sensores é analisada usando-se um sistema de reconhecimento de padrões, geralmente é um processo em dois estágios. Inicialmente, é necessário um estágio de aprendizado, por meio do qual os resultados analisados pelos sensores de odores conhecidos, são armazenados em uma base de dados. No estágio de análise, a resposta a um odor desconhecido é comparada à base de dados e uma previsão é realizada (GOSTELOW; et al., 2001).

Uma grande vantagem dos sensores “não-específicos” é que, uma vez calibrado o nível do odor por meio da olfatometria, isto é feito com medidas sensoriais humanas, ele pode ser expresso em unidades de odor (O.U./m³). Esse tipo de medida permite a comparação a outros locais e leva em conta todos os componentes de um odor, mesmo que as substâncias químicas que causam o odor não sejam identificadas com precisão (PURENE; et al., 2007).

A calibração deve ser feita coletando as amostras contendo os gases das várias fontes odorantes em recipientes apropriados, quimicamente inertes, que não alteram a composição química da amostra por ao menos 24 horas. Em seguida, as amostras são analisadas por meio de um olfatômetro de diluição dinâmica a fim de determinar os níveis da percepção odorante; então, são apresentadas ao nariz eletrônico (Figura 13).

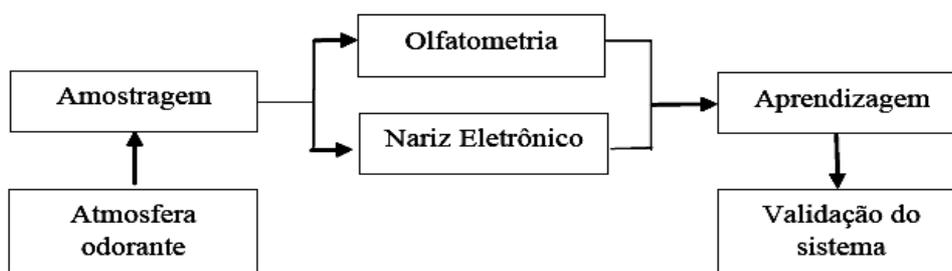


Figura 13. Processo de calibração do nariz eletrônico (PURENE; et al., 2007).

2.1.13 Sistema de amostragem

A etapa de amostragem é realizada com uso de uma alíquota do *headspace* da amostra, captada com uso de uma seringa e posterior injeção no detector, ou por meio da realização de um fluxo de ar que passa pelo *headspace* com um fluxo de

gás para o detector. Às vezes, o gás circula pela amostra e retira compostos, assim a interação de voláteis com a matriz dos sensores provoca uma série de sinais que são então processados pelo computador por meio de um programa de reconhecimento de padrões.

Existe um tipo especial de sistema: é o chamado portátil, a introdução dele no mercado ainda é lenta. São pequenos instrumentos em que a série de sensores é limitada a um *chip*. A análise é executada colocando o instrumento perto da amostra. Eles podem ser úteis em casos simples, quando a interferência do entorno é menor ou constante.

Assim como o sistema olfativo humano, narizes eletrônicos não precisam ser especialmente projetados para detectar um volátil em particular. Na verdade, eles podem aprender com novos padrões e associá-los com novos odores por meio da formação e armazenamento de dados como os humanos. Entretanto, o treinamento dos narizes eletrônicos com base em classificações do painel sensorial é necessário para a obtenção de classificações significativas de odores.

2.1.14 O tratamento dos dados

Um passo essencial para a análise com um nariz eletrônico de qualquer tipo é o reconhecimento de padrões. De fato, juntamente com o progresso na eletrônica, o desenvolvimento de sensores e o alto desempenho atingido pelos programas estatísticos propiciaram a introdução dos narizes eletrônicos no mercado. Embora os programas mais eficientes sejam sofisticados e, portanto, requerem para operação um profissional especializado, a maioria das empresas, tem implementado *softwares* amigáveis para o tratamento de dados (AMPUERO; BOSSET, 2003).

As respostas geradas por uma matriz de sensores de odor podem ser processadas, usando uma variedade de técnicas. O mecanismo de reconhecimento de padrões pode ser desenvolvido usando métodos paramétricos e não paramétricos. Métodos paramétricos são geralmente referidos como abordagens estatísticas e são baseados na suposição de que os dados do sensor podem ser representados como uma função de distribuição de probabilidade. Os métodos não-paramétricos não assumem qualquer função de distribuição de probabilidade (CARPENTER; et al., 1995; LLOBET; et al., 1999).

Os métodos matemáticos de reconhecimento de padrões mais utilizados são:

- PCA – Análise de componentes principais - (*Principal Component Analysis*)
- MLR – Regressão linear múltipla - (*Multiple Linear Regression*)
- DFA – Análise de função discriminante - (*Discriminant Function Analysis*)
- ANN – Rede neural artificial - (*Artificial Neural Network*)
- GA – Algoritmo genérico - (*Generic Algorithm*)
- RBF – Função básica radial – (*Radial Basis Function*)
- PLS - Mínimos quadrados parciais – (*Partial Least Square*)
- LDA - Análise discriminante linear – (*Linear Discriminant Analysis*)
- SOM - Mapa de auto organização – (*Self Organizing Map*)
- ART - Teoria da ressonância adaptativa – (*Adaptive Resonance Theory*)

A Análise de componentes principais (PCA) é um método linear combinatório que reduz a complexidade do conjunto de dados, a partir do espaço inicial n-dimensional a algumas dimensões. A estrutura inerente ao conjunto de dados é preservada, enquanto a sua variação resultante é direcionada. Em outras palavras, os pontos de dados serão realinhados em dimensões novas com combinações lineares das dimensões iniciais. As magnitudes dos coeficientes, em combinações resultantes lineares, dão uma indicação da importância relativa das dimensões iniciais na estrutura de dados (MAGAN; et al., 2001; MARSILI; MILLER, 1998).

PCA é realizada com nenhuma informação sobre a classificação das amostras. Baseia-se exclusivamente sobre a variância do conjunto de dados. Por outro lado, DFA é baseada em uma classificação dos dados *a priori*. As combinações lineares maximizam a contribuição das dimensões que geram a maior diferença entre os grupos pré-determinados. Com este método, diferentes classificações sobre o mesmo conjunto de dados são possíveis. Um cuidado especial deve ser tomado, no entanto, em evitar o excesso de erros de montagem, ou seja, com base em classificações de ruído, em vez de diferenças reais.

O resultado da classificação DFA é altamente dependente do conjunto de dados usados, ou seja, é importante verificar o tamanho do conjunto de dados definido em termos de complexidade dos grupos.

Os desenvolvimentos futuros provavelmente incluirão rede neural adaptativa, modelos híbridos inteligentes ou algoritmos, especialmente tendo em vista aplicações industriais (MARSILI, 1999). Em todos os casos, para evitar erros de classificação, a relação de pontos de dados (análise) para as variáveis (sensores), empregado no reconhecimento de padrões, deve ser pelo menos três, mas de preferência, seis (HINES; et al., 1999).

Portanto, a replicação das amostras 5-8 vezes é habitual, a fim de obter um grande número de pontos de dados, bem como para averiguar a repetibilidade da medição. Como as análises individuais são realizadas dentro de alguns minutos ou mesmo segundos com qualquer um dos sistemas atualmente disponíveis, e também como dispositivos de recolha automáticos, o tempo de análise total permanece competitivo em relação a outras técnicas analíticas, tais como GC-MS (Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa).

Modelo de validação de dados que não usa os pontos utilizados para a geração do modelo também é recomendado, bem como coordenação das análises da amostra para evitar erros sistemáticos (HINES; et al., 1999). Alguns autores têm procurado usar pré-tratamento de dados para reduzir o ruído, e correção de dados pelo uso de padrões de referência escolhido entre os compostos em estudo (SCHALLER; et al., 2000).

Embora até agora falte ainda a calibração absoluta, a calibração com compostos de referência permite a correção de desvios, bem como de um instrumento para correspondência (MAGAN; et al., 2001).

Sub-rotinas mais utilizadas para análise de dados (SCHALLER; et al., 2000):

Análise de componentes principais (PCA) - é usada como a primeira análise para examinar os dados gerados e para extrair informações sobre a capacidade da matriz de sensores para diferenciar as amostras. O índice de discriminação, que também é calculado aqui, dá uma indicação da separação dos dados entre os grupos. Um valor positivo indica grupos distintos e um valor negativo indica grupos sobrepostos. Um valor entre 80 e 100 (o máximo) indica a separação mais útil das amostras. Análise de componentes principais (PCA) é um algoritmo desenvolvido para reconhecimento e classificação de padrões (WONGCHOOSUK; et al., 2009).

A classificação pode ser supervisionada (por exemplo, DFA) ou não-supervisionada (por exemplo, PCA), em outras palavras, com base em grupos pré-determinados ou não. A classificação paramétrica é raramente possível. Geralmente, a inclusão em um grupo é determinada pela euclidiana ou a distância de Mahalanobis. Este último leva em conta a forma atual do grupo, enquanto o primeiro assume que os pontos de dados pertencentes ao grupo são uniformemente distribuídos em uma esfera em torno do centro do grupo (Figura 14).

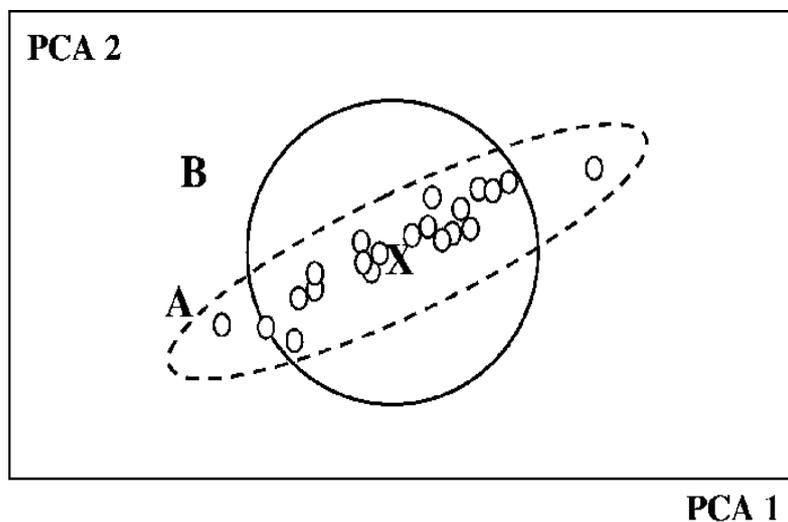


Figura 14. Representação das distâncias euclidiana (linha sólida) e Mahalanobis (linha pontilhada). Há dois pontos fora, de acordo com a distância euclidiana e nenhum de acordo com a distância de Mahalanobis. A e B estão igualmente longe do grupo, de acordo com a distância euclidiana, enquanto um está mais próximo do grupo B do que de acordo com a distância de Mahalanobis.

2.1.15 Rede neural artificial

A técnica mais poderosa de processamento de dados que tem sido empregada em narizes eletrônicos é a chamada Rede Neural Artificial (RNA). Ela se auto-aperfeiçoa continuamente; quanto mais dados são analisados, mais preciso o instrumento se torna. Analisando muitas amostras-padrão e armazenando os resultados na memória do computador, a aplicação de uma RNA permite ao nariz eletrônico 'compreender' o significado das saídas dos diferentes sensores e usar melhor essa informação para análises futuras (SCIENCE DAILY, 2007).

A maioria dos narizes eletrônicos comerciais emprega hoje algum tipo de RNA para o reconhecimento de padrões. Isso porque uma RNA utiliza um grande número de elementos processadores de forma interconectada a fim de resolver problemas específicos, simulando um sistema nervoso biológico. Uma RNA consiste num sistema geral de reconhecimento de determinados padrões, mediante um processo de aprendizagem, para aplicações específicas, tais como identificar uma substância química (OULLETTE, 1999). Uma RNA é formada por um conjunto de modelos matemáticos que tentam emular algumas das propriedades observadas de sistemas nervosos biológicos. Consiste em um grande número de elementos processadores interconectados, essencialmente equações conhecidas como 'funções de transferência' que são análogas aos neurônios e estão unidas por conexões ponderadas análogas às sinapses. Uma unidade processadora leva em conta sinais ponderados de outras unidades, combinando-os e apresentando um resultado numérico (OULETTE, 1999).

O comportamento de uma rede neural é influenciado, primeiramente, pelas funções de transferência dos elementos processadores e pelo modo como as funções de transferência são interconectadas, e pelos pesos ponderados de tais interconexões. O processo de "aprendizado" ocorre por meio da exposição a um conjunto de dados de entrada-saída, quando então o algoritmo ajusta os pesos das conexões (sinapses). Esses pesos das conexões significam a memória referente a um odor específico (OULETTE, 1999).

Uma RNA permite que o nariz eletrônico simule funções de um cérebro quando ele interpreta respostas dos sensores olfatométricos do nariz humano. Os elementos processadores de uma RNA (ou nós) podem ser comparados aos neurônios do cérebro (MARSILI, 1995). Uma rede neural é um conjunto de processos computacionais que funcionam de maneira similar a um cérebro animal (BBC NEWS, 2007).

A RNA também pode ser treinada para compensar as pequenas mudanças de resposta que ocorrem quando os sensores degradam com o tempo. Idealmente, um conjunto de sensores deveria responder a uma amostra específica com a mesma precisão sobre um longo período de tempo. Entretanto, os sensores podem saturar com uso prolongado e a saída pode variar, somente uma RNA pode corrigir esse problema (MARSILI, 1995).

Os pesquisadores, Sohn, Smith e Yoong descreveram o uso de uma RNA treinada e os resultados da investigação de um odor por um nariz eletrônico para prever as taxas da emissão de odor de lagoas de tratamento de efluentes industriais (SOHN; SMITH; YOONG, 2006). A comparação das taxas de emissão odorante medida com um olfatômetro e a determinada pela rede neural para os dados desse teste são apresentadas na Figura 15. Observa-se que as taxas previstas de emissão odorante obtidas pela rede neural são bem distribuídas em torno da linha reta de 1:1 ideal, como mostrado na Figura 15. Conseqüentemente, os resultados dessa simulação demonstram que uma RNA treinada pode prever corretamente a taxa da emissão do odor de amostras de ar desconhecidas.

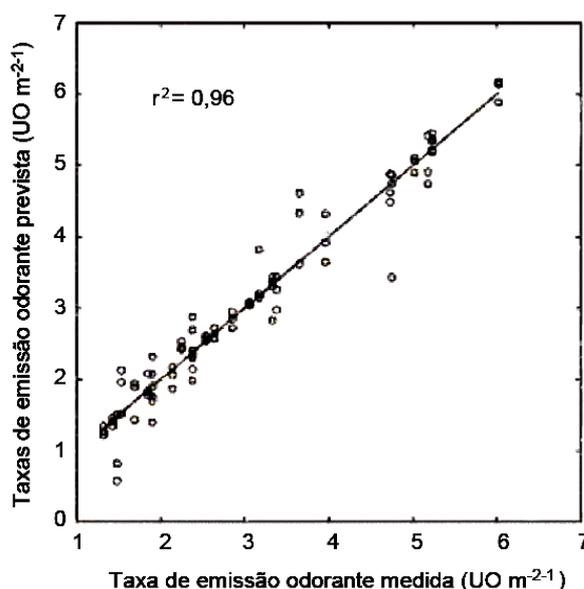


Figura 15. Comparação entre as taxas de emissão odorante medida pelo olfatômetro e a determinada pela rede neural (SOHN; SMITH; YOONG, 2006).

Em contraste, um nariz eletrônico consiste em um conjunto muito menor de sensores, normalmente de 4 a 32, conectados a um computador ou a uma rede neural capaz de reconhecer padrões de moléculas (OULETTE, 1999). Uma rede neural, por sua vez, consiste num conjunto de processos computacionais que funcionam de modo similar a um cérebro humano. Assim torna-se possível discernir uma gama muito menor de aromas ou odores do que um nariz natural, pois funcionam de modo similar ao sistema olfativo humano, mas são muito menos sensíveis e mais seletivos (SCIENCE DAILY, 2007; BBC NEWS, 2007).

2.2 O que são polímeros

Polímeros são macromoléculas, com elevado peso molecular, podem ser naturais ou sintéticas formados pela união de moléculas pequenas, chamadas de monômeros, e apresentam a característica de possuir na sua estrutura molecular unidades simples que se repetem n vezes, denominadas meros, formando assim longas cadeias. O tipo do monômero utilizado, a massa molar e a morfologia da estrutura da cadeia são os aspectos principais que conferem uma série de características aos polímeros (HILADO, 1982). Materiais poliméricos apresentam usualmente baixa densidade, baixa resistência à temperatura, baixa condutividade elétrica e térmica, exceto alguns polímeros especiais.

Dentre os polímeros naturais, podem ser citados: proteínas, amidos, celulose e látex. Os materiais comumente chamados de plásticos são polímeros sintéticos, que são produzidos comercialmente em grande escala e têm um amplo leque de aplicações, podem ser constituídos por cadeias moleculares lineares, ramificadas ou reticuladas. Os polímeros com cadeias lineares ou ramificadas são termoplásticos (podem ser fundidos e moldados inúmeras vezes), os reticulados são termofixos, uma vez processados, tornam-se infusíveis e insolúveis em muitos tipos de solventes.

As propriedades mecânicas de um polímero dependem de vários fatores, tais como o peso molecular (número de unidades repetitivas que formam a cadeia), quantidade e tamanho das ramificações, presença de ligações cruzadas (reticulação ou entrecruzamento), se for copolímero depende do tipo do comonômero. Desta forma, um polímero de mesma natureza pode apresentar propriedades diferentes, razão pela qual pode-se utilizar o mesmo polímero em aplicações distintas, assim como é possível utilizar polímeros diferentes em uma mesma aplicação (PAULUS; et al., 2001). Materiais poliméricos têm sido utilizados há muito tempo em vários produtos tais como: madeira, têxteis e papel. Entretanto, nos últimos 60 anos, polímeros como borrachas, plásticos, fibras tinta, espumas, dentre outros, têm se tornado cada vez mais versáteis e são, a cada dia, mais utilizados na fabricação dos mais variados artefatos. Devido às suas propriedades únicas, os polímeros, estão gradualmente substituindo os materiais convencionais em aplicações na indústria da construção civil, de eletrônicos e de automóveis, entre outras.

2.2.1 Principais polímeros utilizados

1 - Polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero da família das olefinas (parafinas) queima exalando odor de vela (PAULUS. Et al., 2001). Sua molécula tem muito baixa polaridade que lhe confere excelente resistência química. É um dos plásticos mais utilizados em embalagens flexíveis para envasar alimentos, arroz, feijão, etc... A sua decomposição ocorre quando exposto a temperaturas acima de 300°C, liberando gases combustíveis, como hidrocarbonetos e possibilidade de traços de acroleína (PEACOCK, 2000).

2 - Polietileno de alta densidade (PEAD) é também uma parafina da mesma família do PEBD, porém mais rígido e resistente, devido a maior densidade, muito utilizado na confecção de frascos soprados para embalar leite e detergentes, filmes para confecção de sacolas de supermercado (PAULUS; et al., 2001). Possui a característica de continuar queimando, com gotejamento mesmo após a retirada da fonte de ignição. Apresenta odor de cera, fumaça branca, espalha lentamente a chama azul na base e amarela no topo. Libera os mesmos gases que o PEBD.

3 – Poli (etileno-co-acetato de vinila) conhecido como EVA, usado na confecção de equipamentos esportivos, entresola de tênis, filmes para agricultura, embalagens, etc...(VEDOV, 2006). É um copolímero termoplástico da família das poliolefinas, bastante amorfo devido a copolimerização com acetato de vinila, o teor de acetato varia de 5 a 60%. Sua temperatura de fusão varia de 80 a 100°C. Decompõe-se gerando ácido acético em 365 a 375°C e as ligações carbono-carbono se degradam a 481 a 484°C (VEDOV, 2006).

4 - Poliestireno (PS) apresenta as características de ser rígido e transparente, quando puro (PAULUS. et al., 2001). É utilizado na confecção de tubos de caneta, partes internas de refrigeradores, caixa de cd, fita de videocassete, caixa de distribuição, porta talheres, recipientes para saladas e similares. Espumas (isopor®) para isolamento térmico de construções, alto impacto, carcaça de eletrodomésticos espelhos e plugues. Possui as características de queima: pode ser ignizado por chama e continua a queimar com chama brilhante e fuliginosa mesmo após a fonte de ignição ter sido retirada. Durante a queima, gotas do polímero em chama podem pingar. Apresenta cheiro doce e característico do estireno. Fumaça preta. Forma bolhas e carboniza na superfície e após esfriar, a superfície fica perolizada.

5 - Poliestireno de Alto Impacto – PSAI é um polímero composto de fases vítreas e borrachosas. A borracha é um modificador de tenacidade deste sistema, e seu desempenho depende da: morfologia da partícula, nível de adesão com a matriz e tipo de borracha (ROVERE; et al., 2008). Na maioria dos casos o tipo de borracha utilizado é o polibutadieno, poli(butadieno-co-estireno) (SBR) e o poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM) (ROVERE; et al., 2008). PSAI é muito utilizado para termoformagem de copos e pratos descartáveis, injeção de tampos traseiros de televisores e gabinetes de eletroeletrônicos.

6 - Poli (tereftalato de etileno) conhecido como PET tem a característica de ser duro. É utilizado na confecção de filmes e fibras e pertence a família do poliéster. É utilizado principalmente nas embalagens de refrigerantes e lentes (PAULUS; et al., 2001). Possui a característica de queima de continuar queimando mesmo após a retirada da fonte de ignição, com gotejamento, chama instável, cheiro doce e fumaça preta. Ao ser aquecido em temperaturas elevadas libera acetaldeído.

7 - Poliamida (PA) é um plástico de engenharia conhecido como Náilon. Foi a primeira fibra têxtil sintética produzida. Dos fios desse polímero fabricam-se os tecidos usados em meias femininas, roupas íntimas, maiôs, biquínis, bermudas, shorts e outras roupas esportivas. O náilon apresenta ótima resistência ao desgaste e ao tracionamento, pode ser usado para fabricação de fios, confecção de objetos como parafusos, engrenagens e pulseiras para relógios. A temperatura de degradação é de 400°C (NICHOLAS, 1989).

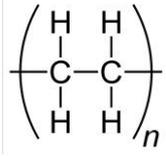
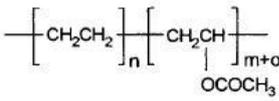
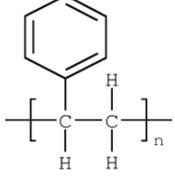
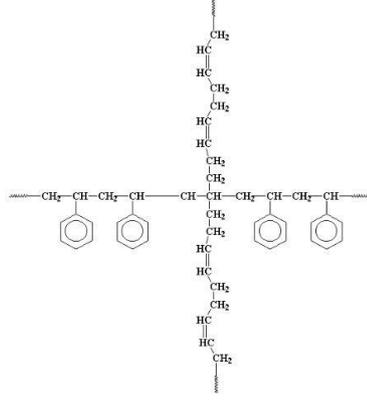
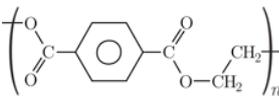
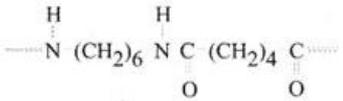
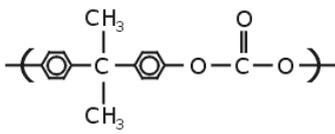
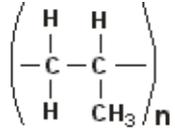
8 - O Policarbonato (PC) quando submetido à decomposição térmica, sofre um rearranjo do grupo carbonato, originando um grupo éter na cadeia principal e um grupo carboxílico na posição orto do anel aromático do bisfenol A. Reações subseqüentes, envolvendo o éter levam à reticulação com perda de CO₂ (ERICKSON, 2007; USP, 2010). Esta etapa de decomposição ocorre a 400 e 550°C. A temperatura mais alta em que o policarbonato mantém suas propriedades é por volta de 135°C, mas é mais prudente considerar 120°C como a temperatura máxima de uso (PEÑA; et al., 2001). Os gases produzidos na combustão não são especialmente tóxicos. O material queima com dificuldade e requer uma contínua alimentação de uma fonte de combustão externa para conservá-lo ardendo. Os

principais produtos da combustão são dióxido de carbono e monóxido de carbono (TAGLE; et al., 1990; RUFUS; et al., 1994).

9 - Polipropileno (PP) apresenta as características de ser semi-rígido, translúcido, com boa resistência, também, a intempéries (PAULUS; et al., 2001). Não absorve água. Os copolímeros são opacos. São utilizados na confecção de recipientes para armazenagem e transporte, recipientes com dobradiças plásticas e fechos, fitas adesivas transparentes, cartuchos de tinta, bolsas, material hospitalar esterilizável, seringas descartáveis. Queima com uma chama fraca, com gotejamento e continua a queimar depois de incandescer. Espalha lentamente a chama. A chama é azul brilhante e o odor é similar ao da parafina levemente ardido. Apresenta fumaça branca.

Alguns polímeros apresentam cheiros característicos. Nylon apresenta cheiro de cabelo queimado; poliacetato de vinila (PVA) tem cheiro característico de formol, o acrílico (PMMA) quando aquecido cheira a alho.

Tabela 3. Estruturas químicas dos polímeros utilizados neste trabalho.

<p style="text-align: center;">Fórmulas moleculares dos principais polímeros (NICHOLAS, 1989)</p>		
		
PEBD / PEAD	EVA	PS
		
PSAI	PET	PA 66
		
PC	PP	

2.3 O processo da queima dos polímeros

O processo da queima de um polímero pode ser dividido em cinco etapas (GALLO; AGNELLI, 1998).

Etapa I: Aquecimento

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

Etapa II: Pirólise

Os diferentes componentes do material polimérico atingem suas temperaturas de decomposição (Tabela 4) e começam a liberar uma ou mais das seguintes substâncias:

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

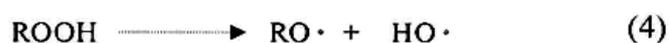
São as diferentes combinações físicas destas substâncias que dão origem à fumaça. O principal fator envolvido nesta etapa é a temperatura de início da pirólise de cada componente, ver Tabela 4.

Tabela 4. Temperatura de decomposição(Pirólise) (TOIZSCH, 1983).

Polímero	Temperatura de decomposição (°C)	Polímero	Temperatura de decomposição (°C)
Poliétileno	340 - 440	Poli(metil metacrilato)	180 - 280
Polipropileno	320 - 400	Poliacrilonitrila	250 - 300
Poliestireno	300 - 400	Poliamida 6	300 - 350
Poli(cloreto de vinila)	200 - 300	Poliamida 66	320 - 400
Poli(tetraflúor-etileno)	500 - 550	Celulose	280 - 380

Na maioria dos casos, a pirólise acontece por um mecanismo de radicais livres, iniciado por traços de oxigênio ou outras impurezas oxidantes, que são incorporadas pelos polímeros durante seu processamento. O processo envolve a formação de grupamentos hidroperóxidos, (ROOH), cuja decomposição produz as espécies altamente reativas $H\cdot$ e $ROO\cdot$, importantes como veremos nos estágios mais avançados da queima.

É ilustrado abaixo, um possível mecanismo de pirólise para as poliolefinas.



Na presença de oxigênio em concentração suficiente, as reações 2 e 3 formam um ciclo fechado, que acelera grandemente o processo, dado que as mesmas ocorrem a velocidades muito superiores à da reação 1. O resultado final é a formação de um grande número de diferentes espécies químicas, tais como: variados hidrocarbonetos de baixo peso molecular e os radicais livres altamente reativos $H\cdot$ e $HO\cdot$. Tais espécies se dirigem a chamada zona de queima gasosa onde se inicia o próximo estágio.

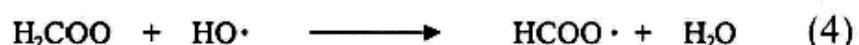
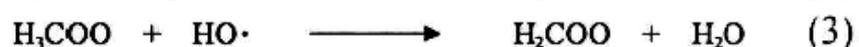
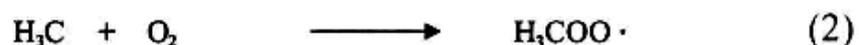
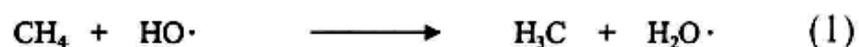
Etapa III: Ignição

Na medida em que se difundem a partir da superfície do material polimérico, os produtos da pirólise encontram o oxigênio, que se difunde em sentido contrário, numa região que poderíamos denominar de zona de queima gasosa, onde as condições de temperatura e concentração de gases combustíveis e de oxigênio atingem níveis tais que permitem a ignição por intermédio de uma fonte externa de calor ou se a temperatura for suficientemente alta, por auto-ignição.

A temperatura na qual o primeiro fenômeno ocorre é denominada ponto de fulgor, enquanto a temperatura na qual o segundo ocorre é denominado ponto de ignição. Tais temperaturas podem ser determinadas experimentalmente pelo procedimento ASTM D 1929, como foram os dados da Tabela 5.

Os principais fatores que influenciam esta etapa são as temperaturas de ignição e de auto-ignição e o chamado índice de oxigênio, definido como a concentração mínima de oxigênio necessária para sustentar a combustão (vide ítem índice de oxigênio).

Possível mecanismo de ignição para o metano.



Reações muito parecidas com estas podem ser escritas para o radical H·.

Etapa IV: Combustão

Os radicais livres gerados na pirólise desempenham importante papel na etapa de ignição, desencadeando reações de combustão altamente exotérmicas, (ilustradas acima), cujo calor liberado dá início a um processo denominado retroalimentação térmica. Tal mecanismo sustenta os processos de pirólise e ignição enquanto houver material combustível disponível. Nesta etapa o fogo se propaga através da superfície do material atingindo outras regiões e tomando o processo da queima absolutamente irreversível. O principal fator que afeta esta etapa é o calor de combustão dos componentes do material polimérico.

Os polímeros orgânicos, tanto os sintéticos, como os naturais, são combustíveis, constituídos basicamente de hidrocarbonetos e quando são aquecidos acima de uma temperatura crítica, o processo de combustão se inicia espontaneamente (VEDOV, 2006). Quando um polímero é submetido a uma fonte de calor e é fornecida energia térmica suficiente para quebrar a ligação mais fraca da cadeia, ele começará a se decompor.

Enquanto o polímero degrada, duas classes de produtos podem ser geradas: produtos de baixo peso molecular, voláteis ou não, inflamáveis ou não, e carvão altamente reticulado C-C.

Os produtos voláteis, combustíveis quando misturados com o ar, podem se ignizar, se a temperatura for a requerida para a ignição. O calor gerado pela chama é transferido para a superfície do polímero. Como consequência, há maior decomposição do material, gerando mais combustível, em um processo cíclico.

Tabela 5. Pontos de fulgor e de ignição de alguns polímeros (TOIZSCH, 2007).

Polímero	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Ignição (°C)
Polietileno	340	350
Polipropileno	320	350
Poliestireno	350	490
Poli(cloreto de vinila)	390	450
Poli(tetrafluoretileno)	560	580
ABS	390	480
Poli(metil metacrilato)	300	430
Poliacrilonitrila	480	560
Poliamida 6	420	450
Poliamida 66	490	530
Poliuretano, Espuma Rígida	310	415
Algodão	210	400

Etapa V: Extinção

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

Exceto para um número limitado de polímeros, com estabilidade térmica muito alta, tais como, as poliimidas, poli (benzoimidazóis), e poli (tetrafluoretileno) (teflon), a maioria dos polímeros não é resistente à chama. Para aumentar a resistência à chama, aditivos retardadores de chama são incorporados ao polímero.

Um dos principais critérios para a avaliação da resistência à chama é o índice de oxigênio, o qual representa a quantidade mínima de oxigênio, na atmosfera do teste, para suportar a combustão após a ignição. Um material é considerado inflamável se o índice de oxigênio for menor que 26%. O índice de oxigênio depende de muitos fatores, por exemplo: do peso da amostra, da unidade, do tamanho do corpo de prova e da temperatura. A inflamabilidade dos materiais aumenta com a temperatura e, por outro lado, o índice de oxigênio diminui com a temperatura.

2.4 Características da fumaça

Normalmente polímeros de cadeia alifática (polietileno, polipropileno) geram pouca fumaça e geralmente continuam queimando após a retirada da fonte de ignição. Polímeros com ramificações aromáticas (poliestireno) têm forte tendência à formação de fumaça. Polímeros com grupos aromáticos na cadeia principal (policarbonatos) são intermediários porque têm tendência a formar carvão. Há que se considerar ainda, que os derivados aromáticos liberados nos gases de combustão são muito tóxicos. Os polímeros com nitrogênio na cadeia principal liberam fumaça muito tóxica e corrosiva devido a emissão do NOx.

Apesar de toda fumaça ser tóxica, esses compostos, além do CO₂ e da H₂O que são gerados na degradação de alguns tipos de polímeros, conferem uma toxicidade muito maior. Principais gases emitidos (CO, HCl, HBr, HCN, NOx, organohalogenados, etc.) (GALLO; AGNELLI, 1998).