

Cuoio ignifugo: le problematiche sullo sviluppo dei fumi

Progetto di ricerca tra aziende venete in collaborazione con l'Università di Padova

• Marco Nogarole R&D Stefani Chimis •

Lo studio, in questa prima parte, approfondisce le conoscenze sulla reazione al fuoco delle pelli ignifugate e sulle emissioni generate dalla combustione del cuoio per individuare i fattori di intervento.

Negli ultimi anni, è stato registrato un crescente interesse del mercato delle pelli per prodotti definiti genericamente ignifughi. Di considerevole importanza è stabilire l'infiammabilità di un cuoio specialmente quanto questo viene impiegato in articoli per tappezzeria di auto, poltrone di locali e mezzi di trasporto pubblici. Nel caso appunto di incendi oltre al pericolo di ustioni sussistono problemi di avvelenamento dai gas di combustione e di produzione di gas densi. I fumi oscuranti, infatti, sono spesso la causa primaria dei decessi.

Fornitori di prodotti chimici e concerie hanno già svolto molto lavoro in questo settore, al fine di soddisfare i requisiti di diverse normative di riferimento utilizzate nei settori aeronautico, ferroviario e dei locali pubblici, limitandosi però ad analizzare la reazione al fuoco dei cuoi in termini di propagazione della fiamma e trascurando invece le caratteristiche dei gas prodotti nella combustione. Attraverso una associazione temporanea di impresa, espressamente costituita per il progetto, la Stefani Chimis Srl, l'Analytical Srl ed un gruppo di concerie del Distretto Vicentino della Concia, ovvero la Conceria Beschin Gino S.p.A., By finco S.r.l., Dani Leather S.p.A., Conceria Europa S.a.s, Conceria Leonica S.p.A, Conceria Montebello S.p.A., Conceria Pasubio S.p.A e con la collabora-

zione dell'Università di Padova hanno avviato un progetto di ricerca agevolato dalla Regione Veneto nell'ambito dei sistemi distrettuali. Il progetto iniziato nel Dicembre 2005 vedrà la conclusione, dopo un approfondito lavoro di ricerca, a Luglio del 2007.

L'obiettivo del progetto è quello di approfondire le conoscenze sulla reazione al fuoco delle pelli ignifugate e sulle emissioni generate dalla combustione del cuoio allo scopo di individuare i fattori critici di intervento.

L'intervento attivato ha interessato l'acquisizione di informazioni riguardo:

1. l'influenza sul potere ignifugante e sulla densità dei fumi generata dai prodotti tradizionalmente impiegati in riconcia ed ingrasso;
2. le prestazioni dei prodotti ignifuganti attualmente disponibili;
3. l'individuazione dei parametri critici della lavorazione impiegando agenti ignifuganti;
4. ricerca e verifica delle prestazioni di prodotti ignifughi innovativi.

1 - STUDIO PRELIMINARE SUI MECCANISMI DI COMBUSTIONE

L'approccio alla problematica dell'ignifugazione delle pelli ha previsto innanzitutto uno studio preliminare sui meccanismi della combustione del cuoio.

La reazione di combustione è una particolare reazione chimica esotermica tra un composto combustibile ed un comburente. L'avvio della reazione è possibile solo in presenza di una ignizione che fornisca l'energia necessaria all'attivazione della reazione il cui calore prodotto ne garantirà la successiva propagazione.

Focalizzando l'attenzione sulla combustione di materiali solidi si possono distinguere quattro fasi.

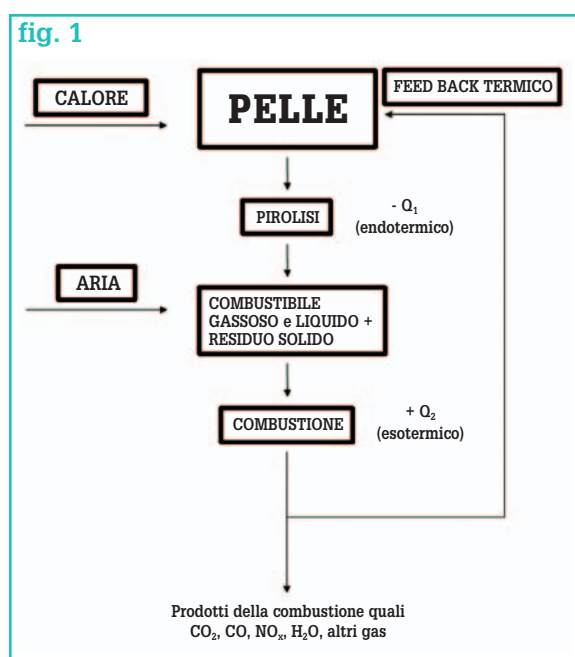
a) preriscaldamento

b) decomposizione

c) ignizione

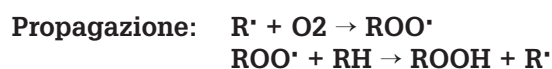
d) combustione e propagazione

Nel caso più specifico della combustione della pelle le generiche fasi possono essere schematizzate come in [fig. 1](#).



La reazione di pirolisi, innescata dal calore, è una reazione di decomposizione a meccanismo radicalico nel corso della quale si formano specie molto reattive come i radicali H^{\bullet} e OH^{\bullet} responsabili della propagazione della fiamma.

Le reazioni esotermiche coinvolte nella combustione in fase gas si possono schematizzare come segue.



I radicali ottenuti nella reazione appena descritta producono prodotti di reazione sia gassosi che solidi (particelle carboniose).

La vera e propria reazione di combustione avviene tra i gas prodotti dalla pirolisi e l'ossigeno, l'energia liberata da questa trasformazione chimica viene consumata localmente per alimentare ulteriormente la reazione di pirolisi ed in parte liberata nell'ambiente circostante come calore radiante e come surriscaldamento dei gas prodotti.

E' noto che da un meccanismo radicalico, il numero di specie chimiche che si possono formare durante la combustione (oltre CO_2 e H_2O) sono molte.

2 - I PRODOTTI IGNIFUGANTI

I possibili meccanismi per migliorare il comportamento al fuoco sono:

1. Diluizione del combustibile con gas inerti;
2. Avvelenamento della fiamma (inibizione di fiamma);
3. Riduzione del combustibile prodotto;
4. Riduzione del feed back termico per formazione di intumescenza superficiale.

Lo sviluppo della tecnica di altri settori industriali ha permesso di individuare nei composti contenenti atomi di silicio, azoto, fosforo o alogeni i pro-

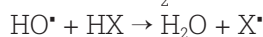
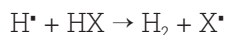
dotti più idonei all'ignifugazione. Si tratta nella generalità dei casi di additivi specifici utilizzati solo nel caso in cui si intenda conferire al prodotto delle specifiche caratteristiche di reazione al fuoco.

Qui di seguito vi sono alcuni composti utilizzati per l'ignifugazione:

- Cariche inerti tipo ossidi idrati ed idrossidi di alluminio e magnesio, silica, talco, essi agiscono come sottrattori di calore diminuendo la temperatura della fase solida e quindi la velocità di propagazione della fiamma, inoltre diluiscono il combustibile con H₂O e CO₂ (prodotti di ossidazione finale). Alcuni sono attivi anche nella formazione di residui protettivi catramosi.

INCONVENIENTI: elevata concentrazione richiesta per avere effetti utili (es. 20-40%).

- Composti alogenati X (composti organici od inorganici bromurati, clorurati e fluorurati): agiscono in fase gassosa e grazie all'azione degli acidi alogenidrici interrompono il meccanismo a catena radicalico nella combustione:



In qualche caso possono agire anche in fase condensata riducendo la velocità di degradazione della pelle.

INCONVENIENTI: sviluppano fumi tossici, corrosivi e densi.

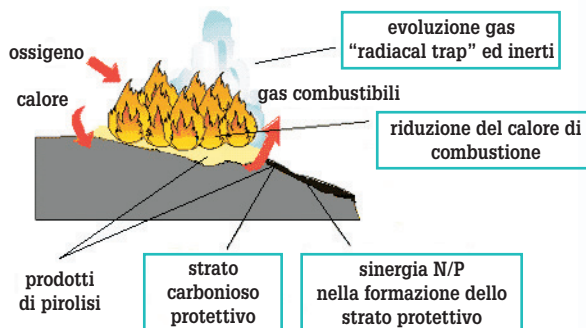
- Ossidi di Antimonio: agiscono come inibitori di fiamma come gli alogeni ma in modo più efficace. Danno ottimi risultati solamente in sinergia con ritardanti di fiamma alogenati.

INCONVENIENTI: sviluppano fumi tossici e densi.

- Composti del Fosforo organici ed inorganici (sia liquidi che solidi): agiscono sia in fase condensata, con formazione di legami stabilizzanti ed evoluzione di acqua, che in fase gassosa con formazione di radicali PO[•] e P[•] che catalizzano la ricombinazione di 2 H[•] in H₂ interrompendo la termo-ossidazione.

INCONVENIENTI: effetto pigmentante verde e deconciante.

Sinergia dei singoli agenti



- Agenti intumescenti: formano uno strato rigonfiato carbonioso protettivo superficiale che impedisce al calore e all'ossigeno di raggiungere la zona di pirolisi e rallenta la diffusione del combustibile verso l'atmosfera. Composti adatti a questo scopo sono ad esempio acidi minerali come l'acido fosforico in aggiunta a derivati melamminici od urea.

INCONVENIENTI: sistema di complicata realizzazione e poco efficace nelle applicazioni su cuoio.

All'impiego di singoli agenti sono inoltre noti alcuni esempi di sinergia tra composti quali:

▪ **Alogeni-Antimonio**

▪ **Antimonio-Fosforo**

▪ **Fosforo-Alogeni**

▪ **Fosforo-Azotati**

3 – LE NORMATIVE RIGUARDO I TEST SUI PELLI IGNIFUGHE

Per quanto riguarda la resistenza dei cuoi alla fiamma per mobili imbottiti la normativa di riferimento italiana è la UNI 9175. Molto richiesta nel mercato delle pelli per arredamento è anche la reazione al fuoco secondo normativa FAA (Federal Aviation Administration) del dipartimento dei trasporti degli Stati Uniti dalla quale è stata ricavata anche una corrispondente normativa europea identificata con la sigla JAR.

Questo documento fissa le caratteristiche dei test e i limiti da rispettare a seconda del materiale e dell'utilizzo cui è destinato, con particolare attenzione all'ambiente in cui si verrà a trovare.

Per i manufatti destinati alle cabine e agli scompartimenti di carico, ad esempio, è previsto un test con fiamma verticale, mentre oggetti destinati ad ambienti più ampi devono essere testati con una fiamma a 45°.

Secondo la normativa, nella prova devono essere misurati tre parametri fondamentali:

- il tempo di post-combustione, ovvero l'intervallo di tempo che trascorre dall'allontanamento dell'innesco dal campione fino alla completa estinzione della fiamma;
- il verificarsi o meno del fenomeno del gocciolamento;
- l'altezza della zona danneggiata, intesa come la zona alterata dal calore della fiamma, costituita da un residuo carbonioso del materiale combusto che si rompe facilmente alla minima sollecitazione.

La prova con fiamma verticale si distingue a sua volta in due tipologie, ciascuna richiesta per un preciso impiego:

- il FAR A, in base al quale il campione viene sottoposto alla fiamma per 60 s, trascorsi i quali vengono raccolti i dati di cui sopra;
- il FAR B, per il quale il tempo d'innesco è di 12 s.

Esistono anche molti altri test di resistenza alla fiamma, ma questi fanno riferimento ad altre normative e ad impieghi che non sono stati considerati in questo progetto; molti di questi riguardano infatti applicazioni secondarie del cuoio come rivestimento oppure richiedono la costruzione di modelli particolarmente complessi per i quali vi è una sinergia non trascurabile tra la pelle e gli altri elementi del modello di prova.

Per quanto riguarda i test della densità dei fumi, la normativa di riferimento è l'ASTM E-662, che descrive dettagliatamente le specifiche di costruzione dello strumento utilizzato anche nella normativa FAR dalla quale sono stati invece ricavate le condizioni di esposizione ed i valori limite richiesti.

Apparecchiatura per i test sui fumi



Anche in questo caso la prova si divide in due condizioni di prova:

- un primo test, definito NO FLAMMING, nel quale il provino viene investito dal calore generato da un fornello radiante che ha una potenza specifica di 2,5 W/cm²;
- un secondo test, definito FLAMMING, nel quale all'azione del fornello elettrico si aggiunge quella di sei ugelli, diversamente orientati, alimentati con una miscela di gas aria-propano tale da garantire una fiamma di dimensioni normate che dovrà lambire la superficie esposta della pelle.

A differenza del test FAR, nel quale le due tipologie non erano vincolate tra loro, la prova della densità dei fumi richiede che entrambe le modalità diano esito positivo, affinché il campione si possa considerare conforme.

IL PROBLEMA DELLA PRODUZIONE DI FUMI DALLA COMBUSTIONE

Alla combustione di qualunque materiale è correlato lo sviluppo di fumi che sono caratterizzati da una certa opacità e da una certa composizione

(tossicità) entrambe correlabili al combustibile e alle specifiche condizioni nella quale avviene la combustione.

Si registra sviluppo di fumo sia in presenza di fiamma (in inglese flaming) che in presenza di sola brace (in inglese smouldering). I composti maggiormente responsabili della opacità e tossicità dei fumi sono acidi alogenidrici e composti aromatici non sostituiti.

Per ridurre al minimo l'opacità dei fumi si deve favorire la formazione di anidride carbonica e vapore acqueo (prodotti di ossidazione totale), mentre i composti carboniosi (composti policiclici aromatici) devono essere limitati al massimo.

Allo scopo sono utili, ad esempio, alcuni ossidi metallici i quali, promuovendo il processo di formazione di composti policiclici catramosi, riducono l'emissione dei fumi.

Nelle applicazioni tecnologiche esistono poi limiti specifici per la tossicità dei fumi di combustione dovuta essenzialmente a: CO (responsabile del 60-80% dei decessi), CO₂, HX, SO₂, H₂S, HCN, fenolo, benzene. Oltre al problema della sicurezza si vuole anche limitare l'aggressività chimica dei gas limitando in particolare HCl, HBr, HF che corrodono oltre alle strutture investite dall'incendio anche le parti investite dai soli fumi.

SPERIMENTAZIONI IN CORSO

Al fine di stabilire quali siano le reali influenze dei prodotti chimici impiegati nella produzione della pelle la Stefani Chimis, in collaborazione con il Laboratorio di Analisi Analytical Srl e le altre Concerie aderenti al progetto, sta portando a termine una selezione di riconcianti ed ingrassi comunemente impiegati per l'ottenimento di pelami per arredamento.

La loro reazione al fuoco è valutata con la prova di reazione al fuoco verticale da 12 sec secondo le specifiche della normativa aeronautica FAR 25,853 B, mentre la generazione di fumo, in termini di densità, secondo le specifiche della normativa è l'ASTM E-662.

Inoltre sono stati collaudati, attraverso i test alla fiamma verticale ed i test sulla densità dei fumi, più 30 prodotti chimici ignifuganti impiegati in diversi settori merceologici oltre a quello del cuoio. Oltre ad ai test tradizionali per la misura della reazione al fuoco delle pelli si sono eseguite analisi TGA (analisi termo-gravimetrica) ed ESEM, ossia microscopia a scansione elettronica che ha permesso di ricercare i costituenti elementari del cuoio prima e dopo combustione. Nelle prossima pubblicazione verranno pertanto esplicitati i risultati di tale sperimentazione.



STEFANI CHIMIS
centrocampionatura

Stefani Chimis
Centrocampionatura srl

Via Vigazzolo, 82
36054 Montebello Vicentino (Vi) • Italy •
tel +39 0444 440066 • fax +39 0444 440056

e-mail: info@stefanichimis.com



Via Vigazzolo, 112
36054 Montebello Vicentino (Vi) • Italy •
tel +39 0444 440997 • fax +39 0444 448798

e-mail: info@modern-italy.com