

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS (PPGE3M)**

ENGENHEIRA STÉPHANIE CARDOSO DE SÁ

**TINTAS INTUMESCENTES COM PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS
FORMULADAS COM COMPOSTOS VEGETAIS PARA PROTEÇÃO DO AÇO**

Porto Alegre

2017

ENGENHEIRA STÉPHANIE CARDOSO DE SÁ

**TINTAS INTUMESCENTES COM PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS
FORMULADAS COM COMPOSTOS VEGETAIS PARA PROTEÇÃO DO AÇO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Silveira Peres

Porto Alegre

2017

ENGENHEIRA STÉPHANIE CARDOSO DE SÁ

**TINTAS INTUMESCENTES COM PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS
FORMULADAS COM COMPOSTOS VEGETAIS PARA PROTEÇÃO DO AÇO**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Prof. Dr. Rafael Silveira Peres

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPG3EM

Aprovado em: __/__/____

BANCA EXAMINADORA

Dra. Alessandra Fiorini Baldissera – UFRGS/PPGE3M

Dra. Eliane Coser – UFRGS/PPGE3M

Prof. Dr. Tiago Falcade – UFRGS/IQ (Departamento de Físico-Química)

TRABALHOS PUBLICADOS

Trabalhos completos em Congressos

- ❖ DE SÁ, S. C.; DE SOUZA, M. M.; PERES, R. S.; ZMOZINSKI, A. V.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Avaliação do efeito de um ambiente agressivo no fenômeno de intumescência em tintas intumescentes formuladas com compostos vegetais.** 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22° CBECiMat), Natal, Brasil, 2016.
- ❖ DE SOUZA, M. M.; DE SÁ, S. C.; ZMOZINSKI, A. V.; PERES, R. S.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Efeito da biomassa em tintas intumescentes formuladas com grafite expansível.** 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22° CBECiMat), Natal, Brasil, 2016.
- ❖ DE SOUZA, M. M.; DE SÁ, S. C.; ZMOZINSKI, A. V.; PERES, R. S.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Avaliação da eficiência de tintas intumescentes empregando diferentes resíduos de biomassas na formulação.** 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22° CBECiMat), Natal, Brasil, 2016.
- ❖ DE SÁ, S. C.; PERES, R. S.; ZMOZINSKI, A. V.; FERREIRA, C. A. *Evaluation of anticorrosion performance of an epoxy intumescent coating.* 20th International Corrosion Congress & Process Safety Congress (20th Eurocorr), Praga, República Tcheca, 2017.
- ❖ DE SÁ, S. C.; PERES, R. S.; ZMOZINSKI, A. V.; FERREIRA, C. A. **Avaliação do efeito de um ambiente agressivo no fenômeno de intumescência em tintas intumescentes formuladas com diferentes fontes de fósforo.** 14° Congresso Brasileiro de Polímeros (14° CBPol), Águas de Lindóia, Brasil, 2017.
- ❖ DE SÁ, S. C.; PERES, R. S.; ZMOZINSKI, A. V.; FERREIRA, C. A. **Efeito da utilização de uma tinta intumescente na microestrutura do substrato de aço AISI 1010.** 57° Congresso Brasileiro de Química (57° CBQ), Gramado, Brasil, 2017.
- ❖ DE SÁ, S. C.; PERES, R. S.; ZMOZINSKI, A. V.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Efeito de um ambiente salino em tintas intumescentes formuladas com tanino e diferentes fontes de fósforo.** 57° Congresso Brasileiro de Química (57° CBQ), Gramado, Brasil, 2017.

Periódicos

- ❖ DE SOUZA, M. M.; DE SÁ, S. C.; ZMOZINSKI, A. V.; PERES, R. S.; FERREIRA, C. A. *Biomass as the Carbon Source in Intumescent Coatings for Steel Protection against Fire*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 55, p. 11961–11969, 2016.
- ❖ DE SÁ, S. C.; DE SOUZA, M. M.; PERES, R. S.; ZMOZINSKI, A. V.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; FERREIRA, C. A. *Environmentally Friendly Intumescent Coatings Formulated with Vegetable Compounds*. Progress in Organic Coatings, v. 113, p. 47-59, 2017.

Artigo para submissão

- ❖ DE SÁ, S. C.; PERES, R. S.; ZMOZINSKI, A. V.; FERREIRA, C. A. *Anticorrosive Properties and Aging Process of Epoxy Intumescent Coatings Formulated with Triphenyl Phosphate for Steel Protection*. SENDO REDIGIDO, 2017.

Gostaria de dedicar este trabalho à minha família,
que me apoiou e incentivou desde o início.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Carlos pelo apoio e orientação durante o processo de realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

À NKG Fazendas Brasileiras Ltda. pelo fornecimento das amostras de casca de café utilizadas neste trabalho.

À Adexim Comexim, na pessoa do Jefferson Piedade, pela amostra de fosfato de zinco cedida para o preparo de algumas tintas.

Às técnicas Ana Kelly (Lapol), pela realização das análises de TGA, Micheli Haack (LAPOL, atualmente Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros), pela realização das análises de FTIR, e Márcia (Lacer), pela realização das análises de DRX, meu muito obrigado.

Ao Lacer, em nome da Prof. Annelise, por possibilitar a realização dos ensaios de microdureza Vickers.

Ao Lacer, em nome do Prof. Marcelo e do Wilbur, pelo auxílio e por possibilitar a realização das análises metalográficas no aço.

Ao Lacor, pelas diversas vezes que emprestou o microscópio óptico portátil e por possibilitar a realização de parte dos ensaios de impedância nos seus equipamentos.

À UFRN, em nome da Profa. Dulce e da Profa. Renata, pela realização das análises de Py-GC/MS e auxílio na utilização do software para a análise dos resultados.

Ao Rafael, pela coorientação, ajuda e esclarecimento de dúvidas, cujo auxílio foi fundamental para a realização deste trabalho.

À Ariane pelo apoio e auxílio na realização deste trabalho, estando presente para discutir os resultados e incentivar a melhoria do mesmo.

Ao Pedro, aluno de iniciação científica, pelo auxílio nas queimas e preparo das tintas.

Aos colegas do Lapol e do Lacor, em especial a Luana, Beraldo, Mauro, Henrique e Vanessa, pelo companheirismo e colaboração ao longo deste trabalho.

Aos meus pais e irmão, que sempre estiveram do meu lado, me incentivando nos estudos, me apoiando e entendendo as minhas ausências.

Ao meu namorado, Marcelo, pela ajuda, apoio e compreensão durante a execução deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Agradeço à UFRGS, em especial ao PPGE3M, por proporcionar um ensino de qualidade e possibilitar o meu crescimento profissional na área de pesquisa e desenvolvimento.

Obrigado a todos (amigos, colegas e professores), que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda.”

Paulo Freire

RESUMO

As tintas intumescentes vêm se tornando uma ótima alternativa para a proteção do aço contra o fogo. No entanto, o aço estrutural é aplicado em diversos setores da indústria, incluindo plataformas *offshore* de petróleo e gás e refinarias petroquímicas. Estas estruturas de alto desempenho ficam expostas a ambientes agressivos, o que torna necessário o desenvolvimento de tintas capazes de proteger o aço. Neste trabalho, foram preparadas tintas intumescentes epóxi formuladas com pó de gengibre e com casca de café como fonte de carbono e com trifenil fosfato (TPP) e fosfato de zinco (FZn) como fonte de fósforo. O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um sistema intumescente contendo compostos vegetais eficiente na proteção contra o fogo e capaz de proteger o substrato metálico contra a corrosão em ambiente salino. A avaliação foi realizada através de ensaio de resistência ao fogo (antes e após imersão em NaCl 3,5%), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho (FTIR), viscosidade Brookfield, aderência, ensaio estático de imersão, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Py-GC/MS), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), metalografia e microdureza Vickers. Os compostos vegetais apresentaram potencial de aplicação como fonte de carbono em sistemas intumescentes, enquanto que o FZn foi eficiente substituindo o TPP como fonte de fósforo. O sistema contendo gengibre e TPP apresentou os melhores resultados gerais, mantendo o fenômeno de intumescência após imersão em solução salina e apresentando a melhor proteção contra a corrosão dentre as amostras de tinta intumescente. Por fim, o revestimento contendo TPP apresentou propriedades anticorrosivas superiores ao FZn na aplicação em sistemas intumescentes.

Palavras-chave: Intumescência, Compostos vegetais, Comportamento eletroquímico, Bifuncionalidade, Compostos fosforados.

ABSTRACT

The intumescent coating have become a great alternative for the protection of steel against fire. However, structural steel is applied in several industry sectors, including offshore oil and gas platforms and petrochemical refineries. These high performance structures are exposed to aggressive environments, which makes it necessary to develop coatings capable of protecting steel. In this work, epoxy intumescent coatings formulated with ginger powder and coffee husk as carbon source and with triphenyl phosphate (TPP) and zinc phosphate (ZnP) as phosphorus source were prepared. The main objective of this work was to develop an intumescent system containing vegetable compounds efficient in fire protection and able to protect the metal substrate against corrosion in saline environment. The evaluation was performed by fire resistance test (before and after immersion in NaCl 3.5%), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), Brookfield viscosity, adhesion tests, static immersion test, optical microscopy (OM), Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), pyrolysis coupled to gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC / MS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), metallography and Vickers microhardness. Vegetable compounds presented potential as a carbon source in intumescent systems, while ZnP was efficient replacing TPP as a source of phosphorus. The system containing ginger and TPP presented the best overall results, maintaining the intumescence phenomenon after immersion in saline solution and presenting the best protection against corrosion among the intumescent coating samples. Finally, the coating containing TPP presented anticorrosive properties superior to FZn in the application in intumescent systems.

Keywords: *Intumescence, Vegetable compounds, Electrochemical behavior, Bifunctionality, Phosphorus compounds.*

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural da metil-etil-cetona. (FAZENDA, 1995a).....	28
Figura 2. Grupo característico das resinas epóxi (grupamentos glicidila). (BRITO <i>et al</i> , 2012)	29
Figura 3. Efeito da variação do PVC em algumas propriedades de tintas. (FAZENDA, 1995b).....	32
Figura 4. Unidade repetitiva da celulose. (HON, 2000; POLETTO <i>et al</i> , 2013a).....	33
Figura 5. Alguns compostos que compõem a hemicelulose. (ROWELL, 2005; JOHN <i>et al</i> , 2008).....	33
Figura 6. Modelo proposto para a estrutura química da lignina para uma folhosa. (MOHAN <i>et al</i> , 2006).....	34
Figura 7. Planta do gengibre. (CASALI, 2013).....	35
Figura 8. Estruturas químicas de alguns dos componentes presentes no gengibre. (Adaptado de: FOU DA <i>et al</i> , 2013)	36
Figura 9. Imagem fotográfica da casca de café. (NETO, 2013).....	37
Figura 10. Estrutura química da melamina. (LU, 2010).....	39
Figura 11. Vista esquemática de um revestimento intumescente com as suas zonas e desenvolvimento da expansão conforme o grau de conversão α . (Adaptado de: BOURBIGOT <i>et al</i> , 2013).....	40
Figura 12. Desenho esquemático da influência do PVC na proteção por barreira. (FAZENDA, 1995b).....	42
Figura 13. Elementos dependentes de frequência. (Adaptado de: YUAN <i>et al</i> , 2010).....	44
Figura 14. Elementos independentes de frequência. (Adaptado de: YUAN <i>et al</i> , 2010).....	45
Figura 15. Diagramas de Nyquist e seus respectivos circuitos elétricos equivalentes apenas contendo elementos independentes de frequência. (Adaptado de: YUAN <i>et al</i> , 2010)	45
Figura 16. Diagramas de Nyquist e seus respectivos circuitos equivalentes contendo elementos dependentes e independentes de frequência. (Adaptado de: YUAN <i>et al</i> , 2010) ...	46
Figura 17. Fórmula estrutural do trifetil fosfato. (Adaptado de: GUO <i>et al</i> , 2006)	47
Figura 18. Modelo simulado das moléculas de TPP adsorvidas no Fe(111). (Adaptado de: GUO <i>et al</i> , 2007)	48
Figura 19. Diagrama de fases da liga ferro-carbono. (CALLISTER, 2008)	51

Figura 20. Microestruturas dos aços: (a) AISI 1010 - Ataque Nital 2%; (b) AISI 1040 - Ataque Picral 4% e Nital 2%; e (c) AISI 1095 - Ataque Picral 4%. (BRAMFITT & BENSCOTER, 2002)	52
Figura 21. Fluxograma do preparo das tintas.	56
Figura 22. Fluxograma da caracterização realizada em cada etapa do trabalho.	56
Figura 23. Imagem fotográfica do corpo de prova para o teste de resistência ao fogo (a esquerda) e do molde com abertura circular utilizado para o seu preparo (a direita).....	58
Figura 24. Imagem fotográfica do ensaio de resistência ao fogo.	60
Figura 25. Imagem fotográfica do ensaio de imersão para posterior teste de resistência ao fogo.	61
Figura 26. Desenho esquemático da célula utilizada para as medidas de EIE.	63
Figura 27. Imagem fotográfica do ensaio de imersão estático para avaliação da resistência a corrosão das tintas.	64
Figura 28. Imagem do <i>stub</i> móvel com uma amostra de camada carbonosa para a análise do corte transversal.	65
Figura 29. Desenho esquemático da medida da expansão da camada carbonosa.	66
Figura 30. Espectro de infravermelho das amostras (a) gengibre e (b) casca de café.....	69
Figura 31. Termogramas TGA (—) e curvas DTGA (----) em ambas atmosferas do (a) gengibre e da (b) casca de café.	69
Figura 32. Imagem fotográfica do gengibre em pó.	71
Figura 33. Imagem fotográfica da casca de café após a moagem em moinho de facas.	71
Figura 34. Termogramas TGA (—) e curvas DTGA (----) em ambas atmosferas das amostras de tinta (a) RefTPPI, (b) RefFZn, (c) GgbTPP, (d) GgbFZn, (e) CCfTPP e (f) CCfFZn.	73
Figura 35. Monitoramento da temperatura do substrato de aço durante o ensaio de resistência ao fogo.	75
Figura 36. Teste de resistência ao fogo das amostras RefTPPI, RefFZn, GgbTPP, GgbFZn, CCfTPP e CCfFZn.	76
Figura 37. Imagens na região do infravermelho da distribuição de temperatura ao longo da camada carbonosa protetora das amostras (a) RefTPPI, (b) RefFZn, (c) GgbTPP, (d) GgbFZn, (e) CCfTPP e (f) CCfFZn.	79
Figura 38. Imagens na região do infravermelho da distribuição de temperatura na parte de trás do substrato de aço das amostras (a) RefTPPI, (b) RefFZn, (c) GgbTPP, (d) GgbFZn, (e) CCfTPP, (f) CCfFZn e (g) aço não revestido.	80

Figura 39. Imagens fotográficas de um corpo de prova com a tinta intumescente (a) antes e (b) após o teste de resistência ao fogo.	81
Figura 40. Micrografias obtidas por MO das camadas carbonosas protetoras formadas durante o ensaio de resistência ao fogo das amostras (a) RefTPPI, (b) RefFZn, (c) GgbTPP, (d) GgbFZn, (e) CCfTPP e (f) CCfFZn.....	82
Figura 41. Micrografias obtidas por MEV do topo (esquerda) e do corte transversal (direita) das camadas carbonosas formadas pelas amostras (a) RefTPPI, (b) GgbTPP e (c) CCfTPP. .	84
Figura 42. Micrografias obtidas por MEV do topo (esquerda) e do corte transversal (direita) das camadas carbonosas formadas pelas amostras (a) RefFZn, (b) GgbFZn e (c) CCfFZn. ...	85
Figura 43. Micrografias obtidas por MEV do topo da camada carbonosa protetora das amostras (a) GgbFZn e (b) CCfFZn, ilustrando as esferas que formam a camada (tensão de aceleração de 15 kV).	86
Figura 44. Micrografia obtida por MEV do topo da camada carbonosa protetora da amostra RefFZn (tensão de aceleração de 5 kV).....	86
Figura 45. Difratomogramas obtidos por DRX das amostras (a) RefTPPI, (b) GgbTPP e (c) CCfTPP. Os picos estão identificados como (1) óxido de boro, (2) dióxido de titânio, (3) pirofosfato de titânio, (4) ácido bórico e (5) fosfato de boro.	87
Figura 46. Difratomogramas obtidos por DRX das amostras (a) RefFZn, (b) GgbFZn e (c) CCfFZn. Os picos estão identificados como (1) borato de zinco, (2) hidróxido de boro, (3) amida de óxido de fósforo, (4) fosfato de zinco e (5) fosfato de boro.	89
Figura 47. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com as amostras BrancoAB, BrancoMel, Branco, BrancoFF, BrancoFZn e BrancoTPP após imersão em NaCl 3,5% por 28 dias a temperatura ambiente. A região marcada com um quadrado é a região aproximada na imagem seguinte.	92
Figura 48. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com as amostras (a) RefTPPI e GgbTPP e (b) CCfTPP após imersão em NaCl 3,5% por (a) 28 dias e (b) 21 dias a temperatura ambiente.	94
Figura 49. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com a amostra CCfTPP após imersão em NaCl 3,5% por 3 horas, 7, 14 e 21 dias a temperatura ambiente. A região marcada com um quadrado é a região aproximada na imagem seguinte. .	95
Figura 50. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com as amostras BrancoTPP, BrancoTPP10 e BrancoFZn após imersão em NaCl 3,5% por 28 dias a temperatura ambiente. A região marcada com um quadrado é a região aproximada na imagem seguinte.....	97

Figura 51. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com a amostra BrancoTPP após imersão em NaCl 3,5% por 1, 7, 14, 21 e 28 dias a temperatura ambiente.	99
Figura 52. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com as amostras RefGgb, GgbTPP e GgbFZn e imerso em NaCl 3,5% por 28 dias a temperatura ambiente.	100
Figura 53. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com a amostra GgbTPP após imersão em NaCl 3,5% por 1, 7, 14, 21 e 28 dias a temperatura ambiente. A região marcada com um quadrado é a região aproximada na imagem seguinte.	101
Figura 54. Micrografias das placas imersas por 55 dias em NaCl 3,5% (m/v) das amostras (a) RefGgb, (b) GgbTPP e (c) GgbFZn na região do corte (a esquerda) e ao longo da placa (a direita).....	102
Figura 55. Imagens fotográficas ilustrando a coloração da chama após contato com a camada carbonosa (a) antes e (b) após a imersão em NaCl 3,5% (m/v).	104
Figura 56. Perfis de temperatura obtidos no teste de resistência ao fogo das amostras RefGgb, GgbTPP e GgbFZn antes e após imersão em solução salina.....	105
Figura 57. Comparação individual do monitoramento de temperatura das amostras (a) RefGgb, (b) GgbTPP e (c) GgbFZn após imersão de uma semana em NaCl 3,5% (m/v).	106
Figura 58. Imagens na região do infravermelho da distribuição de temperatura ao longo da camada carbonosa protetora das amostras (a) RefGgb, (b) RefGgb imersa, (c) GgbTPP, (d) GgbTPP imersa, (e) GgbFZn e (f) GgbFZn imersa.....	107
Figura 59. Imagens na região do infravermelho da distribuição de temperatura na parte de trás do substrato metálico das amostras (a) RefGgb, (b) RefGgb imersa, (c) GgbTPP, (d) GgbTPP imersa, (e) GgbFZn e (f) GgbFZn imersa.....	108
Figura 60. Micrografias obtidas por microscopia óptica das camadas carbonosas das amostras (a) RefGgb, (b) RefGgb imersa, (c) GgbTPP, (d) GgbTPP imersa, (e) GgbFZn e (f) GgbFZn imersa.	109
Figura 61. Cromatogramas das amostras (a) RefTPPI e (b) GgbTPP.....	111
Figura 62. Micrografias obtidas por MO do corte transversal das amostras (a) placa virgem, (b) placa não revestida, (c) Branco e (d) GgbTPP. Ataque Nital 2%.....	113
Figura 63. Monitoramento da temperatura do substrato metálico durante o ensaio de resistência ao fogo (anterior à análise microestrutural do aço).	114

Figura 64. Imagens fotográficas das amostras (a) Aço não revestido, (b) Branco e (c) GgbTPP após o ensaio de resistência ao fogo: em cima a vista superior e embaixo a vista lateral da placa. 115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de componentes de sistemas intumescentes. (Adaptado de: ALONGI <i>et al</i> , 2015).....	39
Tabela 2. Matérias-Primas utilizadas para o preparo das tintas intumescentes e para os ensaios de imersão.	55
Tabela 3. Composição química das chapas de aço carbono utilizadas nos experimentos.....	55
Tabela 4. Formulação das tintas.	57
Tabela 5. Análise do espectro de FTIR das amostras por comparação com dados da literatura.	68
Tabela 6. Parâmetros da análise termogravimétrica dos compostos vegetais.....	70
Tabela 7. Parâmetros obtidos a partir da análise termogravimétrica das tintas intumescentes.	74
Tabela 8. Tempos necessários para extinção completa da chama nas tintas intumescentes. ..	77
Tabela 9. Medida da expansão da camada carbonosa formada durante o teste de resistência ao fogo.....	86
Tabela 10. Picos do difratograma da série do trifenil fosfato com os seus respectivos ângulos e planos dos compostos identificados.....	88
Tabela 11. Picos do difratograma da série do fosfato de zinco com os seus respectivos ângulos e planos dos compostos identificados.	90
Tabela 12. Resistências a polarização das amostras BrancoTPP, BrancoMel, Branco, BrancoFZn, BrancoAB e BrancoFF.	92
Tabela 13. Resistências à polarização aproximadas das amostras RefTPPII, GgbTPP e CCfTPP.....	94
Tabela 14. Resistências à polarização aproximadas da amostra CCfTPP após 3 horas, 7, 14 e 21 dias de imersão em NaCl 3,5%.....	96
Tabela 15. Resistências à polarização aproximadas das amostras BrancoTPP, BrancoFZn e BrancoTPP10.....	97
Tabela 16. Resistências à polarização aproximadas da amostra BrancoTPP ao longo dos 28 dias de imersão em NaCl 3,5%.....	98
Tabela 17. Resistências à polarização aproximadas das amostras GgbTPP, GGbfZn e RefGgb.	100
Tabela 18. Resistências à polarização aproximadas da amostra GgbTPP ao longo dos 28 dias de imersão em NaCl 3,5%.	101

Tabela 19. Tempos necessários para extinguir a chama antes e após imersão de uma semana em solução salina.....	104
Tabela 20. Medida da expansão da camada carbonosa antes e após imersão em NaCl 3,5% (m/v).	110
Tabela 21. Voláteis identificados nos principais picos das amostras RefTPPI e GgbTPP. ..	112
Tabela 22. Microdureza Vickers (carga de 0,1 kgf) das amostras de aço após o ensaio de resistência ao fogo.	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	Ferrita
AB	Ácido Bórico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAFATI	Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATH	Alumina tri-hidratada
CCf	Casca de café
C=O	Grupamento cetona
DGEBA	Resina epóxi a base de Bisfenol A
DGEBF	Resina epóxi a base de Bisfenol F (Novolac)
DTGA	Termogravimetria derivada
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FF	Fonte de fósforo
FRA	Analisador de resposta de frequência
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FZn	Fosfato de zinco
Ggb	Gengibre
MDP	Chapa de fibra de média densidade
Mel	Melamina
MEK	Metil-etil-cetona
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
m/v	massa/volume
NBR	Norma Brasileira
PVC	Concentração Volumétrica de Pigmentos
Py-GC/MS	Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas
Ref	Referência
T _{10%}	Temperatura a 10% de perda de massa da amostra
T _{50%}	Temperatura a 50% de perda de massa da amostra
T _{deriv.}	Temperatura dos picos presentes na curva DTGA

TGA	Análise termogravimétrica
TPP	Trifenil Fosfato
V_p	Volume de pigmento
V_v	Volume de veículo sólido
X_0	Nenhum destacamento ao longo das incisões (Aderência-Método A)
Y_0	Nenhum destacamento da interseção (Aderência-Método A)
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	24
2. OBJETIVO	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 TINTAS.....	27
3.1.1 Resina epóxi	28
3.1.2 Ciclo de combustão de polímeros e aditivos retardantes de chama	29
3.1.3 Concentração volumétrica de pigmentos (PVC)	31
3.2 COMPOSTOS VEGETAIS.....	32
3.2.1 Gengibre	34
3.2.2 Casca de café	36
3.3 TINTAS INTUMESCENTES	37
3.3.1 Componentes do sistema intumescente	38
3.3.2 Mecanismo de reação durante a expansão da camada carbonosa protetora	39
3.3.3 Aplicação de compostos vegetais como fonte de carbono	40
3.4 TINTAS COM PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS	41
3.4.1 Avaliação de propriedades contra a corrosão por impedância (EIE)	43
3.4.2 Fosfato de Zinco	46
3.4.3 Trifenil Fosfato.....	47
3.4.4 Uso de compostos vegetais em tintas para proteção contra a corrosão	48
3.5 BIFUNCIONALIDADE EM TINTAS INTUMESCENTES	49
3.6 AÇO.....	51
3.6.1 Fases e Microconstituintes.....	53
3.6.2 Tamanho de grão	54
4. EXPERIMENTAL	55
4.1 MATERIAIS	55

4.2 METODOLOGIA.....	55
4.2.1 Moagem das Matérias-Primas	56
4.2.2 Preparo das tintas.....	57
4.2.3 Preparo dos corpos de prova.....	58
4.2.4 Caracterização dos compostos vegetais.....	59
4.2.4.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	59
4.2.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	59
4.2.5 Caracterização das tintas	59
4.2.5.1 Viscosidade.....	59
4.2.5.2 Determinação da Aderência.....	60
4.2.5.3 Ensaio de resistência ao fogo.....	60
4.2.5.4 Ensaio de imersão para posterior ensaio de resistência ao fogo.....	61
4.2.5.5 Análise térmica por TGA	62
4.2.5.6 Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Py-GC/MS)	62
4.2.5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	62
4.2.5.8 Ensaio estático de imersão em NaCl para avaliar a corrosão	63
4.2.6 Caracterização da camada carbonosa protetora.....	64
4.2.6.1 Difração de Raios-X (DRX)	64
4.2.6.2 Microscopia Óptica (MO)	64
4.2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
4.2.6.4 Medida da expansão da camada carbonosa	66
4.2.7 Análise do substrato metálico de aço	66
4.2.7.1 Metalografia.....	66
4.2.7.2 Microdureza Vickers	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
5.1 ANÁLISE DOS COMPOSTOS VEGETAIS	67

5.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO INTUMESCENTE DAS TINTAS	71
5.2.1 Análise termogravimétrica dos revestimentos intumescentes	72
5.2.2 Comportamento de proteção contra o fogo	75
5.2.3 Morfologia e Espessura da camada carbonosa protetora.....	81
5.2.4 Análise das cinzas formadas após o ensaio de resistência ao fogo	87
5.3 AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS INTUMESCENTES	90
5.3.1 Análise dos componentes do sistema intumescente	91
5.3.2 Comparação entre o fosfato de zinco e o trifenil fosfato.....	96
5.3.3 Análise mais detalhada das amostras RefGgb, GgbTPP e GgbFZn.....	99
5.4 VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO A CHAMA APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO SALINA.....	103
5.4.1 Teste de resistência ao fogo.....	103
5.4.2 Morfologia da camada formada pela expansão da tinta intumescente	109
5.5 ANÁLISE DOS COMPONENTES VOLÁTEIS LIBERADOS DURANTE O PROCESSO DE QUEIMA DOS REVESTIMENTOS INTUMESCENTES.....	111
5.6 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DUREZA DO AÇO APÓS EXPOSIÇÃO AO FOGO	112
5.7 VIABILIDADE DO USO DA TINTA INTUMESCENTE DE ACORDO COM ENSAIOS USUAIS NA FABRICAÇÃO DE TINTAS.....	116
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	117
7. CONCLUSÕES	120
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
APÊNDICE – Exemplo do cálculo do PVC de uma tinta (Amostra GgbTPP).....	132
ANEXO A – Ficha de especificação do anticorrosivo PZ20 (SNCZ)	133
ANEXO B – Catálogo de Anticorrosivos (Adexim Comexim/SNCZ).....	135

1. INTRODUÇÃO

O aço é uma liga ferro-carbono muito utilizada como matéria-prima na atualidade, devido as suas propriedades mecânicas e baixo custo associado (COLPAERT, 1997). Ele é muito aplicado em estruturas na construção civil e em diversos setores da indústria, que incluem refinarias petroquímicas e plataformas *offshore* de petróleo e gás. Nestas últimas aplicações, em especial, as estruturas ficam expostas a ambientes agressivos e há a possibilidade de ocorrência de incêndios (JIMENEZ *et al*, 2006a; YEW *et al*, 2012). Estes cenários podem causar a falha catastrófica da estrutura, já que o aço é capaz de manter as suas propriedades estruturais até uma temperatura máxima de 500°C e devido ao fato dele ser suscetível à corrosão nestes ambientes agressivos (WANG *et al*, 2007). Portanto, é importante o desenvolvimento e aprimoramento de materiais e revestimentos com propriedades de proteção contra o fogo e que sejam capazes de manter as suas propriedades quando submetidos a ambientes agressivos.

As tintas intumescentes são materiais de proteção passiva contra o fogo e se apresentam como uma boa alternativa para a proteção do aço no caso de ocorrência de incêndios (JIMENEZ *et al*, 2006b; BEHESHTI *et al*, 2015). Quando em contato com uma fonte de calor, ocorrem reações que resultam na expansão do revestimento e formação da camada carbonosa protetora. Esta camada age como uma barreira com propriedade de isolamento térmico entre o substrato e a chama (SORATHIA *et al*, 1996).

A fonte de carbono é um dos componentes primordiais para a formação da camada carbonosa protetora, que é a responsável por isolar termicamente o substrato quando este está em contato com uma fonte de calor. As fontes de carbono mais utilizadas são provenientes de fontes não renováveis, como é o caso do pentaeritritol (HORROCKS *et al*, 2005). Desta forma, é importante procurar alternativas renováveis e não prejudiciais ao meio ambiente. O uso da lignina alcalina já vem sendo estudado. Ela apresentou resultados positivos, melhorando o comportamento de retardamento de chama em polímeros (JIAO *et al*, 2013). Além disso, o uso de biomassas de diferentes fontes se mostrou eficiente como fonte de carbono em uma tinta intumescente epóxi, ocorrendo a diminuição da temperatura do substrato com a sua utilização (SOUZA *et al*, 2016).

A imersão de tintas intumescentes em solução salina já foi estudada em sistemas contendo polifosfato de amônio como fonte ácida (WANG *et al*, 2013; JIMENEZ *et al*, 2013). Nestes sistemas, houve a perda completa do fenômeno de intumescência; logo, não

houve formação da camada carbonosa protetora e nem isolamento térmico do substrato (WANG *et al*, 2013). Esta perda de propriedade de proteção contra o fogo ocorreu devido a uma substituição do íon amônio (do polifosfato de amônio) por íons sódio, o que aumentou a sua solubilidade em água, e ao ataque dos íons cloreto a melamina (JIMENEZ *et al*, 2013). Assim, a aplicação de *topcoats* começou a ser avaliada como uma alternativa para a proteção da tinta intumescente. A aplicação do *topcoat* tem como objetivo a proteção da tinta intumescente frente a imersão em solução salina, permitindo que o fenômeno de intumescência seja mantido após o período de exposição (o que não acontece sem a sua utilização). No entanto, o *topcoat* pode interferir negativamente nas propriedades de proteção contra o fogo da tinta (WANG, 2016; JIMENEZ *et al*, 2016).

Neste trabalho foi realizado o desenvolvimento de uma tinta bifuncional formulada com compostos vegetais que apresente propriedades de intumescência e de proteção contra a corrosão. Foram preparadas tintas com pó de gengibre e casca de café como fonte de carbono e com trifetil fosfato e fosfato de zinco como fonte de fósforo. As tintas foram avaliadas através de ensaios de resistência ao fogo, de proteção contra a corrosão e de imersão em solução de cloreto de sódio para posterior avaliação da proteção contra o fogo. Além da caracterização das tintas, os compostos vegetais e o substrato metálico também foram avaliados, assim como os gases liberados durante o processo de queima.

2. OBJETIVO

Desenvolver uma tinta epóxi bifuncional contendo compostos vegetais e que apresente, simultaneamente, propriedades intumescentes e de proteção contra a corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TINTAS

A definição de tinta é dada como uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos e cargas dispersos em um aglomerante líquido que, quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato pela evaporação do solvente e por um eventual processo de cura. A película de tinta tem o objetivo de proteger e dar um acabamento estético às superfícies (FAZENDA, 1995a). É importante ressaltar que as tintas não são necessariamente líquidas, já que existem as tintas em pó, que são vantajosas economicamente e ecologicamente (FAZENDA, 1995b).

As tintas são constituídas por quatro componentes básicos: resina, pigmento, aditivo e solvente. A resina é a parcela não volátil da tinta/revestimento e ela tem a finalidade de aglomerar as partículas de pigmento. Além disso, é a resina que denomina o tipo de tinta e ela tem grande influência no mecanismo de formação do filme. Já o pigmento é um material sólido que é utilizado para conferir cor e opacidade à tinta. Ele é insolúvel no meio e é finamente dividido, além de ser capaz de dar características de resistência à película. A sua classificação é feita em três grupos: coloridos, não-coloridos e anticorrosivos. Os aditivos são componentes que conferem características especiais e melhoria nas propriedades das tintas, podendo ser utilizados para auxiliar no processamento, aplicação e características finais da tinta. Por fim, o solvente é o componente utilizado para dissolver a resina e ajustar a viscosidade da mesma. Ele é um líquido volátil, que normalmente tem um ponto de ebulição baixo (FAZENDA, 1995a).

As cetonas compreendem um grupo importante de solventes aplicados em tintas. Elas são caracterizadas pelo grupo cetona ($C=O$) e possuem um maior poder de solvência do que os ésteres, além de serem capazes de atuar como solvente em uma quantidade maior de resinas do que eles. As cetonas são utilizadas em sistemas que possuem resinas insolúveis em álcoois e hidrocarbonetos e podem atuar como solventes ativos no caso de resinas epóxi e vinílicas. A metil-etil-cetona (MEK) apresenta a fórmula estrutural presente na Figura 1 (FAZENDA, 1995a).

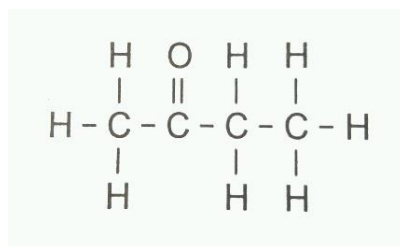


Figura 1. Fórmula estrutural da metil-etil-cetona. (FAZENDA, 1995a)

O processo de fabricação de uma tinta é realizado com o intuito de dispersar e umectar os pigmentos, separando as partículas primárias de seus aglomerados para que a estabilização do veículo ocorra. O processo é dividido em quatro etapas. A primeira é a pré-mistura, que proporciona a dispersão dos pigmentos e faz com que haja a incorporação dos componentes. Esta etapa visa a quebra mecânica dos aglomerados e umectação das partículas, o que resulta em mistura homogênea e estável. Em seguida é feita a etapa de mistura, onde é realizada a moagem do produto pré-disperso em moinhos adequados com meios de moagem como a areia e a zirconita. O processo segue com a etapa de completagem, em que ocorre o ajuste da viscosidade e das propriedades da tinta para que ela possua as características necessárias para um bom manuseio e aplicação. Para isso, pode ser adicionado resina, solvente ou algum outro veículo, dependendo do caso. Por fim, é feita a filtração e depois a tinta é imediatamente envasada (FAZENDA, 1995b).

3.1.1 Resina epóxi

A resina epóxi tem grande valor comercial para aplicações estruturais e em adesivos devido ao seu fácil processamento, boas resistências térmica e química, alta força de tensão e módulo de elasticidade. Além disso, esta resina tem uma forte adesão a diferentes materiais (metais, vidros e polímeros) e possui uma contração de apenas cerca de 2%. Logo, a resina epóxi é uma das mais importantes classes de polímeros termoestáveis, tendo uma excelente resistência química e uma boa estabilidade dimensional em serviço (FAZENDA, 1995a).

Os grupos glicídila ou epóxi na molécula caracterizam as resinas epoxídicas (Figura 2). Elas são polímeros que possuem cadeia linear e necessitam de um agente de cura para a formação da película. Os tipos existentes são: resina epóxi à base de Bisfenol A (DGEBA), provenientes da reação da epiclorigidrina com o bisfenol A; resina epóxi à base de Bisfenol F (DGEBF) ou Novolac; resina epóxi bromada, formada a partir da epiclorigidrina, do bisfenol A

e do tetrabromobisfenol A; e a resina epóxi flexível (*glycidyls*), em que há a substituição dos bisfenóis por poliglicóis pouco ramificados (FAZENDA, 1995a).

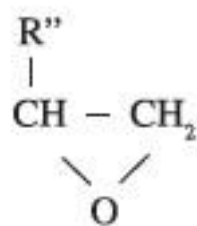


Figura 2. Grupo característico das resinas epóxi (grupos glicídila). (BRITO *et al.*, 2012)

Um dos sistemas epoxídicos existentes é o epóxi-amina monocomponente. Este sistema necessita que a amina esteja complexada em uma determinada forma que possibilite a sua regeneração ou liberação após o processo de aplicação da tinta. A cura pode ocorrer pela ação da umidade do ar, como é o caso das cetaminas (ocorre a decomposição nas cetonas e aminas originais), ou por aquecimento, como é o caso dos compostos de complexos de coordenação metalamina (ocorre a decomposição dos mesmos, liberando a amina) (FAZENDA, 1995a).

3.1.2 Ciclo de combustão de polímeros e aditivos retardantes de chama

As tintas são pertencentes à classe dos polímeros, que, por sua vez, possui propriedades térmicas inferiores quando comparada a outras classes de materiais. Quando exposto a uma fonte de calor, o material polimérico inicia o seu processo de degradação a uma baixa temperatura, ocorrendo a liberação de compostos voláteis. Esses voláteis, em contato com o oxigênio do ar, ocasionam a ignição e crescimento da chama. Além disso, é possível atingir temperaturas máximas na faixa de 900°C a 1000°C (FÉLIX, 2010). Assim, é importante o uso de retardantes de chama com o objetivo de tornar os materiais poliméricos mais resistentes quando em contato com uma fonte de calor.

O ciclo de combustão dos polímeros é dividido em duas fases: fase condensada e fase gasosa. As interações responsáveis pelo início da queima de um polímero ocorre na fase condensada, enquanto que os gases provenientes da combustão do material polimérico estão presentes na fase gasosa. Durante o processo de pirólise, ocorre a formação de determinados subprodutos resultantes da queima do material, que tem a capacidade de reagir com o

oxigênio presente na atmosfera. É importante ressaltar que a maioria dos retardantes de chama atua na fase condensada, como ocorre no uso de partículas de materiais inorgânicos com a finalidade de atuar como barreira ao oxigênio (MOURITZ *et al*, 2006).

A metodologia mais conhecida para aumentar o retardamento da chama em um material é a adição de aditivos retardantes de chama. Os retardantes de chama, por sua vez, são classificados como aditivos reativos e são adicionados aos polímeros com o objetivo de conferir a eles propriedades antichamas ou melhorar a sua resistência ao fogo (MOURITZ *et al*, 2006). Dentre as funções deste tipo de aditivo estão: modificar o processo de degradação térmica do polímero pela redução da quantidade de gás inflamável; gerar espécies de decomposição com a capacidade de extinguir a chama através de reações com radicais combustíveis; e reduzir a temperatura do polímero pela diminuição da permeabilidade gasosa, o que resulta em uma modificação da condução de calor do mesmo. O mecanismo de ação de um determinado retardante de chama pode ou não incluir reações químicas com a matriz polimérica ao longo do ciclo de combustão (NUNES, 2009).

Os retardantes de chama podem atuar de três formas diferentes: nas atividades da fase condensada, nas atividades da fase gasosa e em ambas as atividades. Os efeitos que ocorrem na fase condensada frequentemente estão relacionados com revestimentos e formação de resíduo sólido carbonizado ou camada carbonosa. Quando ocorre esta formação, há a inibição da difusão dos produtos gasosos para a zona de pirólise, o que protege a superfície do polímero do calor e do ar. Já os efeitos da fase gasosa são importantes para o mecanismo dos eliminadores de radicais hidrogênio e hidroxila, que contribuem diretamente com as reações de combustão (RIMDUSIT *et al*, 2013). Alguns compostos utilizados como aditivos retardantes de chama são: compostos halogenados (bromados e clorados, principalmente), fosforados (trifenil fosfato, difenil cresil fosfato e tricresil fosfato), alumina tri-hidratada (ATH), trióxido de antimônio, borato de zinco, hidróxido de magnésio e cianurato de melamina (JÚNIOR, 2011).

Os retardantes de chama halogenados possuem uma maior eficiência e são os mais conhecidos na indústria. No entanto, ocorre a liberação de elementos tóxicos durante o seu processo de combustão, que resultam em danos ao meio ambiente e a saúde humana (BUTLER, 1997; QIAN *et al*, 2015; ZHU *et al*, 2013). Assim, os compostos fosforados se tornaram a principal alternativa para a substituição dos compostos halogenados. Dentre as principais vantagens do seu uso, está o fato de não haver a liberação de gases tóxicos durante o seu processo de queima, já que o fósforo normalmente permanece retido no resíduo sólido carbonizado formado (RAKOTOMALALA *et al*, 2010; WANG *et al*, 2001; GRANZOW,

1978). Além disso, o processo de retardamento de chama ocorre em ambas as fases (condensada e gasosa) (RIMDUSIT *et al*, 2013).

O trifenil fosfato (TPP) é um aditivo utilizado em resinas e em tintas, sendo que nas tintas ele também atua como plastificante (Fazenda, 1995a). No entanto, o destaque está na sua utilização como fonte de fósforo (retardante de chama) em sistemas intumescentes. O trifenil fosfato, como retardante de chama, atua evitando a propagação da chama pela eliminação de radicais de hidrogênio da chama e pelo bloqueio das reações em cadeia (RAKOTOMALALA *et al*, 2010; WANG *et al*, 2001; GRANZOW, 1978). Além disso, ocorre o sufocamento da chama com a formação do resíduo sólido carbonizado (DUNN *et al*, 2012; HÖGSTRÖM *et al*, 2014).

3.1.3 Concentração volumétrica de pigmentos (PVC)

A concentração volumétrica de pigmentos (PVC) é um parâmetro muito utilizado na fabricação de tintas. Ele consiste na razão entre a fração volumétrica do pigmento, em termos percentuais, e o volume total de sólidos presentes no filme seco. O PVC é empregado na descrição da composição de uma tinta e ajuda a compreender os efeitos da geometria da composição pigmento/volume. A equação (1) apresenta a fórmula referente ao cálculo do PVC, onde V_p é a soma do volume de pigmento e cargas e V_v é o volume de veículo sólido (FAZENDA, 1995b).

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_v} \times 100 \quad (1)$$

O PVC está diretamente relacionado a determinadas propriedades de uma tinta. Um exemplo disso é o fato de a partir dele ser possível ter um indicativo do brilho que a película de tinta terá. Quanto menor o valor do PVC de uma tinta, maior será o seu brilho. A Figura 3 mostra a relação entre o PVC e algumas propriedades (FAZENDA, 1995b).

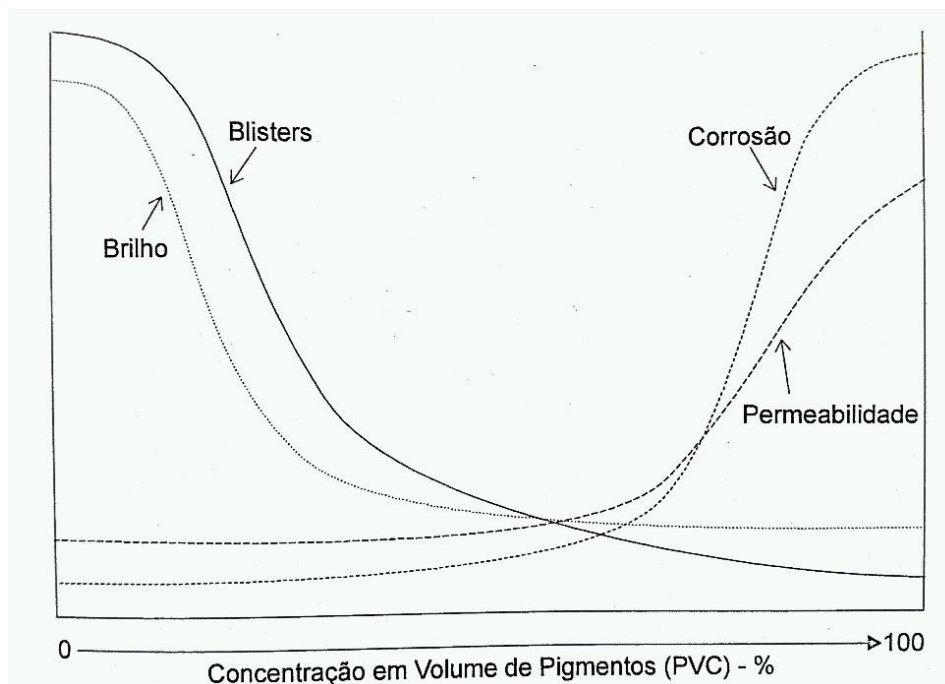


Figura 3. Efeito da variação do PVC em algumas propriedades de tintas. (FAZENDA, 1995b).

3.2 COMPOSTOS VEGETAIS

Compostos vegetais e biomassas lignocelulósicas são formadas, majoritariamente, por três componentes estruturais básicos: celulose, hemicelulose e lignina. A quantidade de cada um destes componentes no composto vegetal depende do tipo do composto vegetal ou da biomassa. No entanto, o usual é que a concentração em massa de celulose no composto vegetal seja de 40 a 50%, de hemicelulose de 20 a 40% e de lignina de 10 a 40% (STEFANIDIS *et al*, 2014).

A celulose é um polímero natural e é o componente mais importante das fibras de todas as plantas (AKERHOL *et al*, 2004; BLEDZKI *et al*, 1999; POLETTO *et al*, 2013a). Estruturalmente, a celulose é formada por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) que são unidas por ligações glicosídicas (JOHN *et al*, 2008; POLETTO *et al*, 2013a). A Figura 4 mostra a unidade repetitiva da celulose. É importante ressaltar que cada unidade repetitiva possui três grupamentos hidroxila, o que faz com que a celulose tenha um alto caráter hidrofílico. Além disso, as ligações de hidrogênio da celulose governam as suas propriedades físicas, como é o caso do seu empacotamento cristalino. Em termos de cristalinidade, há a presença de regiões cristalinas (alta ordenação molecular) e regiões amorfas (pouca ou nenhuma ordenação) na celulose. Por fim, ela é constituída por um

aglomerado de microfibrilas, que, por sua vez, são resistentes a álcalis. No entanto, elas são facilmente hidrolisadas por ácidos em açúcares solúveis em água (JOHN *et al*, 2008).

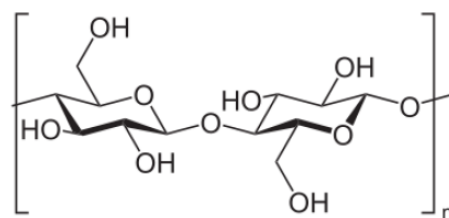


Figura 4. Unidade repetitiva da celulose. (HON, 2000; POLETTTO *et al*, 2013a)

A hemicelulose é formada por diferentes compostos, sendo que alguns que fazem parte da sua estrutura estão representados na Figura 5. Ela está diretamente ligada a celulose e também possui caráter hidrofílico. Além disso, a hemicelulose é solúvel em álcalis e facilmente hidrolisável por ácidos (JOHN *et al*, 2008).

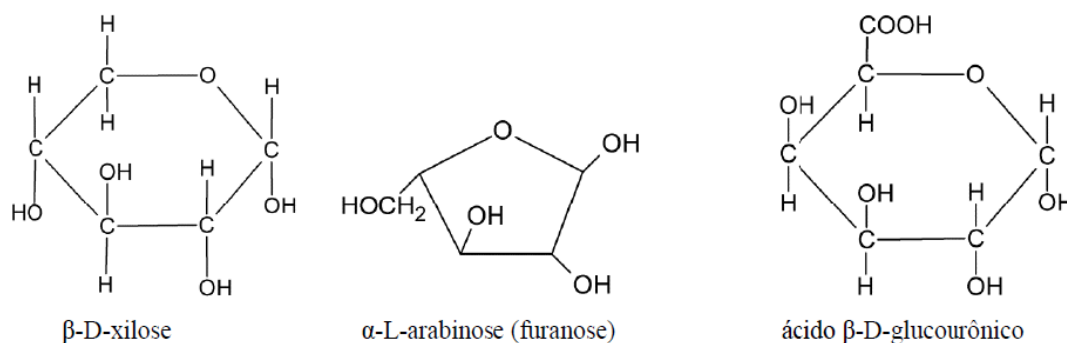


Figura 5. Alguns compostos que compõem a hemicelulose. (ROWELL, 2005; JOHN *et al*, 2008)

A lignina é um polímero natural complexo e é o componente que confere rigidez aos compostos vegetais (JOHN *et al*, 2008; POLETTTO *et al*, 2013b). Ao contrário da celulose, a lignina é completamente amorfa e possui caráter hidrofóbico. Além disso, ela é insolúvel em uma variada gama de solventes e é formada por compostos alifáticos e aromáticos (JOHN *et al*, 2008). A Figura 6 apresenta uma das estruturas químicas propostas para a lignina, ilustrando algumas das ligações que ocorrem entre os seus componentes.

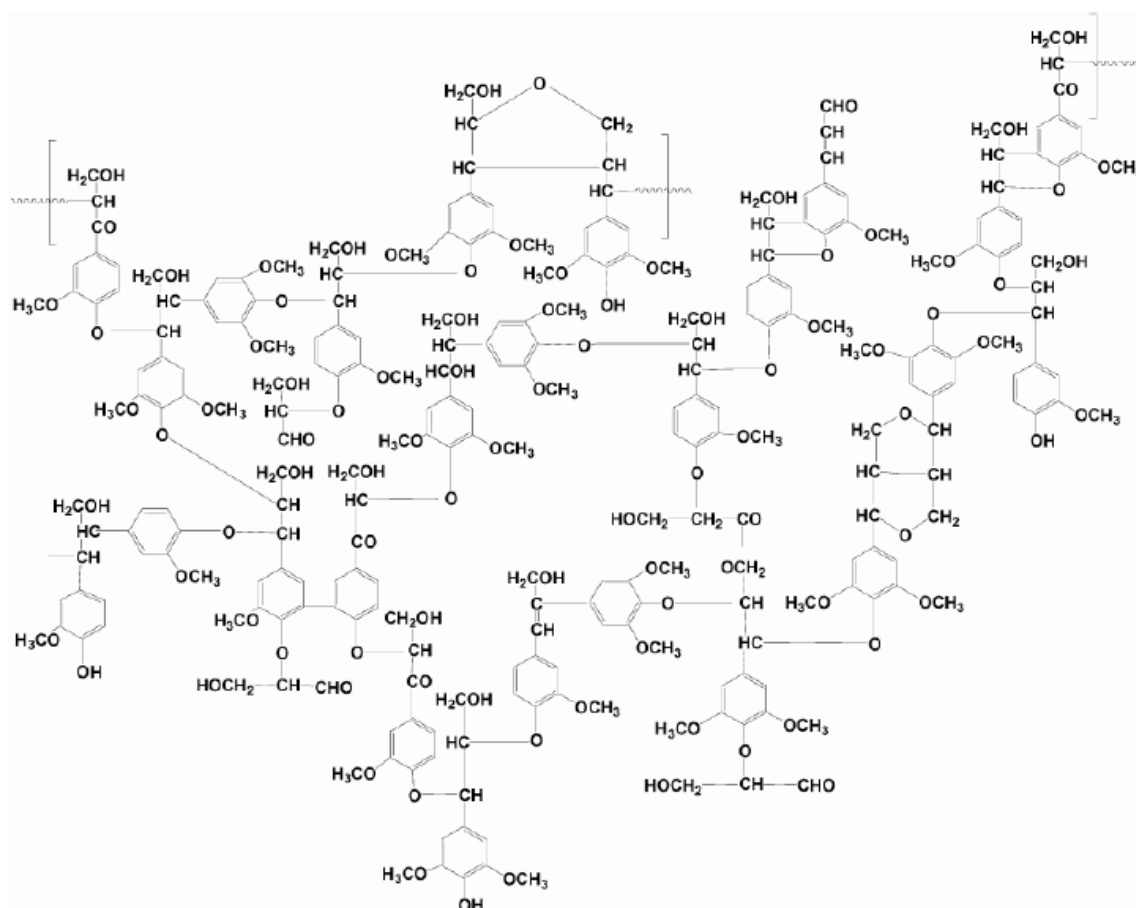


Figura 6. Modelo proposto para a estrutura química da lignina para uma folhosa. (MOHAN *et al*, 2006)

3.2.1 Gengibre

O gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) é um composto vegetal originário do Oriente, sendo conhecido na Europa desde a época das grandes navegações (GIACOMETTI, 1989). Ele é uma planta herbácea perene, que pertence à família botânica *Zingiberaceae* (Figura 7). O rizoma do gengibre é muito utilizado devido ao seu emprego industrial e alimentício. Além disso, ele é bastante conhecido pelo seu uso medicinal (ELPO *et al*, 2004; GIACOMETTI, 1989). No Brasil, o gengibre foi introduzido apenas algumas décadas após o seu descobrimento (GIACOMETTI, 1989). Atualmente, o cultivo de gengibre é realizado em sua maioria nos estados do sul do Brasil. Devido ao baixo consumo de gengibre no país, grande parte da produção brasileira de gengibre é destinada para a exportação (DEBIASI *et al*, 2004).

O gengibre requer um terreno arenoso, leve, bem drenado e fértil para o seu cultivo, sendo necessária a troca do seu local de plantio de tempos em tempos devido a ocorrência de uma queda acentuada de produção caso o plantio seja feito seguidamente em um mesmo local (EMBRAPA, 2001). Além disso, é importante que o solo escolhido para a sua produção seja

rico em matéria orgânica. Nos estados brasileiros de São Paulo e Paraná, as maiores produtividades foram constatadas em solos areno-argilosos, friáveis e bem drenados (ELPO *et al*, 2004). A comercialização do gengibre é realizada internacionalmente sob três formas básicas: gengibre *in natura*, em conserva ou cristalizado e seco. É importante ressaltar que o gengibre seco é obtido a partir da desidratação do rizoma e possui uma umidade de cerca de 12%. Além disso, a desidratação pode ser feita com ou sem a remoção das cascas do rizoma (MAGALHÃES, 1997).



Figura 7. Planta do gengibre. (CASALI, 2013)

O principal produtor do gengibre, uma importante especiaria de raiz, é a Índia (KUMAR *et al*, 2014). O rizoma do gengibre é constituído, de forma geral, por dois tipos de componentes: compostos voláteis (que formam o óleo essencial) e compostos não voláteis (oleorresina, compostos orgânicos e inorgânicos e minerais) (NAIR, 2013). Através de uma análise química realizada no gengibre, verificaram a presença de mais de 400 diferentes compostos. Os componentes majoritários na sua composição são carboidratos (50-70%), lipídios (3-8%), terpenos e compostos fenólicos. Os componentes terpenos do gengibre incluem zingibereno, β -bisaboleno, α -farnaseno, β -sesquifelandreno e α -curcumeno. Já em relação aos compostos fenólicos, foi evidenciada a presença de gingeróis, paradóis e shogaóis. Os gingeróis (23-25%) e shogaóis (18-25%) estão presentes em uma maior quantidade em relação aos outros componentes. A Figura 8 apresenta as estruturas químicas de alguns dos compostos presentes no gengibre. Outros constituintes do gengibre são aminoácidos, fibras em estado natural, proteínas, fitoesteróis, vitaminas e minerais (PRASAD *et al*, 2015).

O gengibre comercial seco produz entre 3,5 e 10% de oleorresina, que é um líquido viscoso marrom escuro que é o responsável pelo sabor e pungência do mesmo. O óleo de gengibre e a oleorresina são subprodutos valiosos do gengibre, sendo que estudos determinaram que o 6-gingerol é o componente de maior concentração na oleorresina obtida a partir dos gengibres da Austrália e do Japão (CHARI *et al*, 2013). O 6-gingerol é o princípio ativo da pungência do gengibre fresco, enquanto que o 6-shogaol (forma desidratada do 6-gingerol) é o princípio ativo da pungência do gengibre seco (KUMAR *et al*, 2014). Alguns dos elementos presentes no gengibre são cálcio, sódio, potássio, ferro, fósforo, magnésio, cloro e flúor (NAIR, 2013).

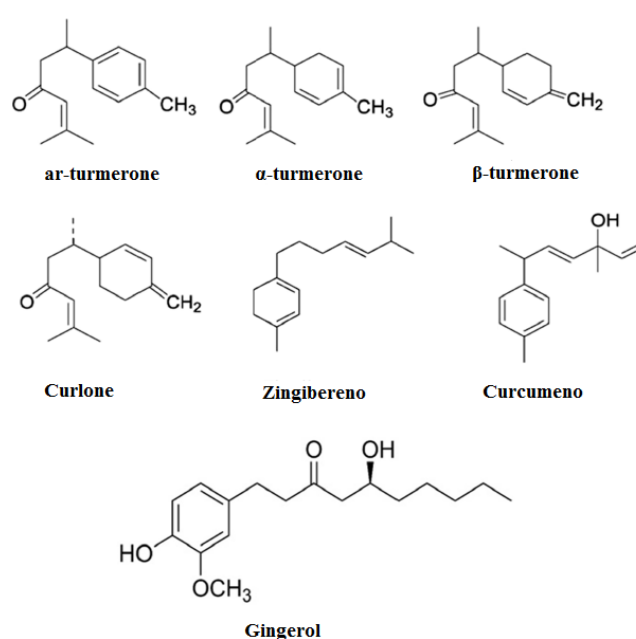


Figura 8. Estruturas químicas de alguns dos componentes presentes no gengibre. (Adaptado de: FOU DA *et al*, 2013)

3.2.2 Casca de café

Café (*Coffea* sp.) é um dos produtos agrícolas de maior importância no mundo e tem o Brasil como o seu maior produtor. *Coffea arabica* e *Coffea robusta* são as principais espécies existentes e cultivadas mundialmente (PANDEY *et al*, 2000). A produção de café gera uma grande quantidade de resíduo sólido agrícola, atingindo uma quantidade entre 30 e 50% em peso do total de café produzido, dependendo do tipo de processamento adotado. A casca de café é uma biomassa pouco explorada e representa cerca de 4,5% em peso do resíduo sólido do processamento do café (CONESA *et al*, 2016). O processamento do café para o seu

beneficiamento pode ser realizado por via seca ou por via úmida. Os resíduos formados são a casca de café e a polpa de café, respectivamente. Em países como a Etiópia e o Brasil, o método mais utilizado é por via seca (SHEMEKITE *et al*, 2014). Devido as propriedades térmicas da casca do café, ela é frequentemente utilizada como combustível no processo de secagem do grão, mas grande parte ainda é acumulada como resíduo (CONESA *et al*, 2016). Além disso, este subproduto da produção do café pode ser aplicado como matéria-prima para a produção de biogás, enzimas e compostagem. Por fim, a casca de café não beneficiada vem sendo utilizada, ainda, como um bioabsorvente em potencial para efluentes com corantes e metais pesados (DZUNG *et al*, 2013). A Figura 9 mostra uma imagem referente a casca de café.



Figura 9. Imagem fotográfica da casca de café. (NETO, 2013)

A casca de café é rica em matéria orgânica (celulose, hemicelulose, pectina e lignina) e em nutrientes químicos (como o nitrogênio e o potássio). Além desses compostos, há a presença de cafeína, tanino e polifenóis em menor quantidade (DZUNG *et al*, 2013). A análise elementar por fluorescência de raios-X indicou a presença de cálcio, potássio, ferro, magnésio, enxofre, alumínio, silício, cloro, fósforo, titânio, manganês, estrôncio, rubídio e zircônio em sua composição. Por fim, em termos de voláteis liberados durante o processo de pirólise, foram detectados diversos tipos de compostos aromáticos (CONESA *et al*, 2016).

3.3 TINTAS INTUMESCENTES

As tintas intumescentes são definidas como sendo componentes passivos de proteção contra o fogo (JIMENEZ *et al*, 2006; SORATHIA *et al*, 1992). Elas vêm se apresentando como uma alternativa eficiente e economicamente viável para a proteção das propriedades do

substrato, que pode ser de diferentes materiais (metais, polímeros, tecidos, madeira, etc.) (WEIL, 2011). O mecanismo e a performance de uma tinta intumescente é completamente diferente do uso de aditivos retardantes de chama. Quando em contato com uma fonte de calor, ocorre a expansão da tinta, formando uma camada protetora com espessura bem superior a original. Esta camada carbonosa formada é capaz de proteger o substrato no caso de incêndios, por atuar como um isolante térmico entre a chama e o substrato em que a tinta foi aplicada (SORATHIA *et al*, 1992; BOURBIGOT *et al*, 2013).

A utilização de revestimentos intumescentes para a proteção de aço é muito importante, já que o aço começa a perder as suas propriedades estruturais quando a temperatura atinge cerca de 450-500°C, o que pode causar uma falha catastrófica na estrutura na qual ele está inserido (DAI *et al*, 2009; NØRGAARD *et al*, 2013). Assim, o uso deste tipo de revestimento é determinante para limitar o aumento de temperatura no substrato de aço e garantir uma proteção eficiente do metal contra o fogo (STAGGS *et al*, 2012; ZHANG *et al*, 2012).

3.2.1 Componentes do sistema intumescente

Os revestimentos intumescentes possuem três componentes principais na sua formulação: uma fonte ácida (um ácido inorgânico ou um composto capaz de liberar espécies ácidas sob aquecimento), uma fonte de carbono (capaz de formar a camada carbonosa protetora) e um agente de expansão (deve decompor para proporcionar a expansão da camada). A eficiência de um sistema intumescente está diretamente relacionada com os componentes selecionados e com a combinação na qual eles fazem parte (ULLAH *et al*, 2013). Alguns dos principais componentes utilizados em sistemas intumescentes estão referenciados na Tabela 1.

O desempenho do revestimento pode ser melhorado com a adição de compostos sinérgicos na formulação (BOURBIGOT *et al*, 1996; BOURBIGOT *et al*, 2010; VANNIER *et al*, 2008). Exemplos de compostos sinérgicos já utilizados nesse tipo de sistema são: compostos de boro, compostos fosforados, compostos de silício, aluminossilicatos, óxidos de terras raras, óxidos metálicos, entre outros (ALONGI *et al*, 2015). A presença de um composto adicional ao sistema pode modificar o comportamento físico (expansão, resistência mecânica e propriedades termofísicas) e químico da camada carbonosa protetora (BOURBIGOT *et al*, 2000; BOURBIGOT *et al*, 2009). Podem ocorrer reações entre estas

cargas e a fonte ácida, que promovem a formação de uma estrutura celular homogênea com propriedades termofísicas adequadas (ALONGI *et al*, 2015).

Tabela 1. Exemplos de componentes de sistemas intumescentes. (Adaptado de: ALONGI *et al*, 2015)

Fonte Ácida	Fonte de Carbono	Agente de Expansão
Ácido fosfórico	Amido	Uréia
Ácido sulfúrico	Dextrina	Resinas uréia-formaldeído
Ácido bórico	Resinas fenol-formaldeído	Melamina (Figura 10)
Polifosfato de amônio	Sorbitol	
Sais de amônio	Manitol	
Fosfatos, polifosfatos	Pentaeritritol (monômero)	
Boratos, poliboratos	Pentaeritritol (dímero)	
Fosfatos de amina ou amida	Pentaeritritol (trímero)	
Fosfato de melamina	Metilol melamina	
Compostos organofosforados		
Tricresil fosfato		
Alquil fosfatos		
Fosfato de halogenoalquil		
Sulfatos		

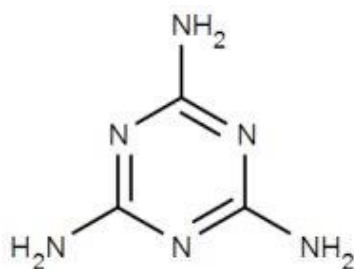


Figura 10. Estrutura química da melamina. (LU, 2010)

3.3.2 Mecanismo de reação durante a expansão da camada carbonosa protetora

A formação da camada carbonosa protetora é um processo complicado e depende diretamente de três parâmetros: reológicos (viscoelasticidade da camada e fase expandida), químicos (características da camada) e termofísicos (limitação de calor e transferência de massa) (ALONGI *et al*, 2015). O mecanismo do fenômeno de intumescência foi proposto através de uma sequência de eventos. Quando a chama entra em contato com a tinta intumescente, a superfície funde na forma de um líquido altamente viscoso (SORATHIA *et al*, 1996). Em um primeiro momento, ocorre a liberação da fonte ácida, que é seguida pela sua reação com os grupos hidroxilas da fonte de carbono. Essa reação gera um éster termicamente

instável, que, com o aumento da temperatura, se decompõe por desidratação para formar o resíduo carbonoso inorgânico (WLADYKA-PRZYBYLAK *et al*, 1999). Além disso, há a liberação de gases inertes durante estas reações, que ficam presos dentro do líquido altamente viscoso que foi formado na forma de bolhas com diâmetros na ordem de micrômetros (ALONGI *et al*, 2015; BUTLER, 1997). Desta forma, ocorre a expansão do resíduo carbonoso resultante da decomposição do éster, formando a camada carbonosa protetora (WLADYKA-PRZYBYLAK *et al*, 1999). A Figura 11 mostra um desenho esquemático das zonas formadas durante o fenômeno de intumescência e, a direita, como vai ocorrendo a expansão com o passar do tempo e aumento do grau de conversão.

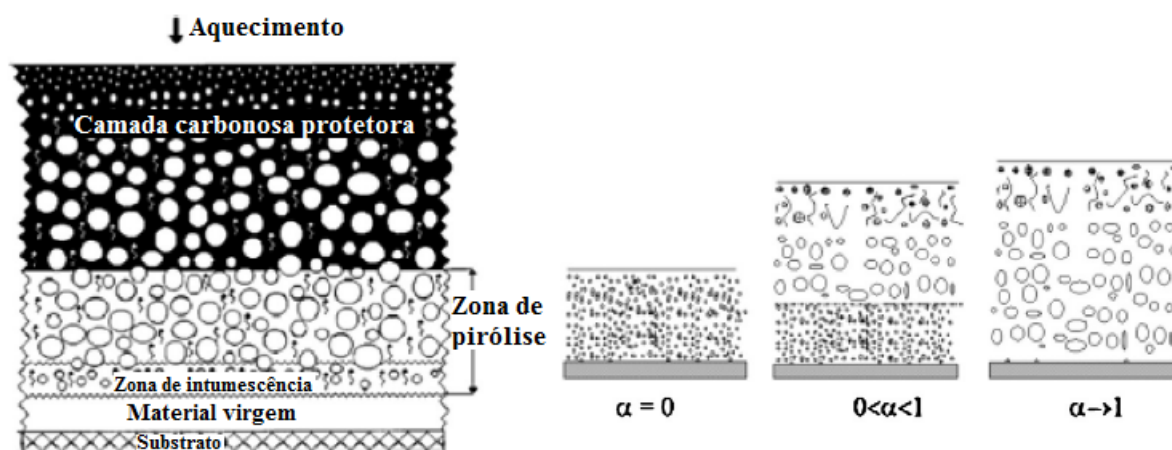


Figura 11. Vista esquemática de um revestimento intumescente com as suas zonas e desenvolvimento da expansão conforme o grau de conversão α . (Adaptado de: BOURBIGOT *et al*, 2013)

A expansão da camada depende diretamente do raio atômico dos elementos fósforo, carbono e nitrogênio nos compostos e ocorre de forma a alcançar uma espessura muitas vezes maior do que a espessura original da película de tinta (CAMINO *et al*, 1989). O aumento de volume pode chegar a valores de 50 a 200 vezes se comparado ao volume original (WLADYKA-PRZYBYLAK *et al*, 1999). É importante ressaltar que a camada carbonosa protetora age como uma barreira isolante térmica entre a chama e o substrato, protegendo-o pelo retardamento da transferência de calor e massa (ULLAH *et al*, 2013).

3.3.3 Aplicação de compostos vegetais como fonte de carbono

Em um sistema intumescente, a fonte de carbono é fundamental para a formação da camada carbonosa protetora e, portanto, para o bom funcionamento do fenômeno de

intumescência. Atualmente, fontes não renováveis, provenientes de combustíveis fósseis, são as matérias-primas mais utilizadas para este fim e o seu processamento é prejudicial ao meio ambiente (HORROCKS *et al*, 2005).

Os compostos vegetais, que incluem biomassa, são uma alternativa sustentável e renovável ao uso de combustíveis fósseis (REN *et al*, 2016). Tendo em vista a preocupação com o meio ambiente, a aplicação de materiais não agressivos ao meio ambiente nas áreas de retardamento de chama e intumescência já vem sendo estudada (ALONGI *et al*, 2015). A celulose e a lignina são os recursos naturais em maior abundância, pela sua presença na composição de diversos compostos vegetais (BEIS *et al*, 2010). Pela presença de anéis aromáticos na sua estrutura, a lignina alcalina foi utilizada em sistemas intumescentes em substituição ao pentaeritritol (como fonte de carbono), sendo que o seu uso em polímeros melhorou o comportamento de retardamento de chama (JIAO *et al*, 2013). Feng *et al* (2011) também analisou a substituição do pentaeritritol no sistema intumescente, mas por β -ciclodextrina. Da mesma forma, foi feito um estudo do uso de um extrato natural (saponina de chá) em tintas intumescentes para atuar como fonte de carbono e agente de expansão no sistema (QIAN *et al*, 2015). Por fim, o uso de diferentes biomassas (caroço de pêssego, serragem de MDP e fibra de coco) como fonte de carbono e a influência da concentração de cada uma no desempenho da tinta intumescente foram analisadas. Os resultados foram positivos, ocorrendo uma redução na temperatura atingida pelo substrato com o uso de biomassa, o que resulta no aumento do isolamento térmico proporcionado pela tinta (SOUZA *et al*, 2016).

3.4 TINTAS COM PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS

O aço é uma matéria-prima de grande interesse econômico, já que tem grande importância no desenvolvimento da indústria e da construção civil. Assim, é necessário o desenvolvimento de metodologias eficazes na proteção do aço contra a corrosão, já que ele tende rapidamente a voltar a forma de óxido quando em contato com a água ou com o ar (GUO *et al*, 2007). A utilização de tintas é feita com o intuito de dificultar ao máximo a formação de óxidos. Existem três mecanismos básicos com os quais uma tinta pode proteger o substrato de aço: proteção por barreira, inibição anódica e proteção catódica (FAZENDA, 1995b).

A proteção por barreira é um mecanismo inerente a qualquer tinta, que se baseia no princípio de manter o eletrólito afastado da superfície do aço para que a pilha galvânica não se

estabeleça e não ocorra corrosão. Assim, ele está diretamente relacionado com a permeabilidade da película, já que quanto mais espessa e impermeável ao vapor de água e ao oxigênio, melhor será a eficiência da barreira. A resina é fundamental para a proteção por barreira pelo fato dela ser a responsável por conferir impermeabilidade, aderência e flexibilidade às tintas. No caso da permeabilidade da resina, há uma relação direta com a natureza da mesma.

O teor de pigmento também influencia no desempenho da tinta na proteção por barreira, já que uma maior quantidade de pigmento significa que há um menor teor de resina; logo, a tinta é mais porosa e menos eficiente nesse tipo de proteção. É importante ressaltar que a porosidade tem relação direta com a permeabilidade. Uma tinta com alto PVC pode apresentar aglomerados de pigmentos, onde a resina não consegue penetrar. Desta forma, um vazio é formado, o que facilita a penetração da umidade e do eletrólito (Figura 12). Por outro lado, o valor do PVC também não pode ser muito baixo, havendo possibilidade de formação de bolhas (FAZENDA, 1995b).

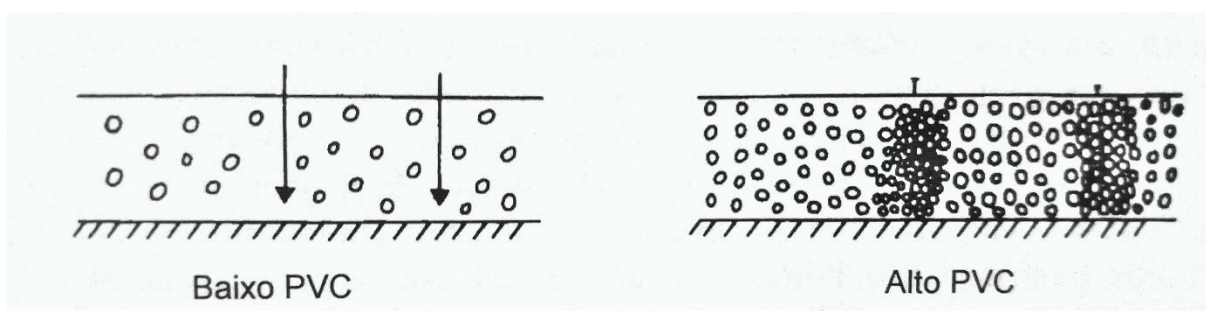


Figura 12. Desenho esquemático da influência do PVC na proteção por barreira. (FAZENDA, 1995b)

Em algum momento, vai ocorrer a penetração do eletrólito na película de tinta e ele irá entrar em contato com o substrato. Assim, é necessário que haja uma proteção da região anódica, que é a região que sofre a corrosão (ocorre a desintegração das áreas anódicas pela produção de pilhas galvânicas quando o eletrólito entra em contato com o substrato). Esse mecanismo de proteção se baseia na adição de pigmentos capazes de inibir ou retardar a desintegração das áreas anódicas. Esses pigmentos podem ser classificados em solúveis e oxidantes. Os pigmentos solúveis possuem uma certa solubilidade em água e são ativados quando o eletrólito permeia a película, o que acarreta na sua dissolução parcial. O fosfato de zinco atua através deste mecanismo.

A proteção catódica é baseada no conceito de ânodo de sacrifício. No caso do aço, a proteção é feita com o uso de zinco, que tem menor potencial de redução do que o ferro.

Assim, o aço assume o caráter catódico e a corrosão irá ocorrer no zinco. O importante, neste caso, é preservar a integridade da peça de aço e a grande vantagem é o fato de a proteção permanecer mesmo quando há algum risco, corte ou escoriação no revestimento (dependendo do tamanho da falha e da qualidade da camada de zinco) (FAZENDA, 1995b).

3.4.1 Avaliação de propriedades contra a corrosão por impedância (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é um dos métodos de caracterização utilizados para analisar o comportamento eletroquímico de uma amostra. A técnica "[...] investiga a dinâmica de fronteiras ou mobilidade de cargas no material como um todo ou na região interfacial de quaisquer materiais líquidos e sólidos" (BARSOUKOV *et al*, 2005). O potencial de corrosão é designado como o potencial característico assumido pelo metal quando sofre corrosão em uma determinada solução de baixa resistividade elétrica (WOLYNEC, 2013).

A impedância eletroquímica é a resposta de um sistema eletroquímico (célula) a um potencial de corrente alternada aplicado com diferentes valores de frequência (WOLYNEC, 2013). Esta técnica consiste, então, na aplicação de um potencial (potencial de corrosão, neste caso) com amplitude de sinal senoidal (5 a 20 mV) em uma faixa de frequência determinada. A dependência de frequência desta impedância pode revelar processos químicos subjacentes do sistema analisado. A perturbação inicial (aplicada) é comparada com a resposta da célula através da medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida das suas amplitudes correspondentes. Esta comparação pode ser realizada nos domínios de tempo (com um analisador de espectro) ou nos domínios de frequência (com o auxílio de um analisador de resposta de frequência) (RIBEIRO *et al*, 2015). A aplicação da corrente alternada pode ser feita no modo potenciostático (aplicação de um potencial alternado, tendo a corrente como resposta do sistema) ou no modo galvanostático (aplicação de uma corrente alternada, tendo o potencial como resposta do sistema) (WOLYNEC, 2013).

O diagrama de Nyquist é uma das ferramentas utilizadas para a interpretação dos resultados obtidos a partir da técnica. Ele consiste em um gráfico que possui a parte real e a parte imaginária da impedância em diferentes pontos, que correspondem aos valores de frequência utilizados na medida; logo, cada ponto representa a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma determinada frequência. Assim, o diagrama de Nyquist é um plano complexo de coordenadas cartesianas, em que a parcela real está relacionada a elementos

resistivos e a parcela imaginária a elementos capacitivos e/ou indutivos (RIBEIRO *et al*, 2015).

Algumas das aplicações das medidas de impedância são a avaliação do desempenho de revestimentos protetores e do fenômeno de passivação anódica. A partir deste ensaio é possível realizar a simulação de um circuito, que gera um modelo (circuito equivalente) a partir do perfil da curva obtido pela amostra ensaiada. Com a determinação do circuito equivalente, os valores correspondentes aos componentes desse modelo também são determinados. Outros parâmetros e propriedades podem ser avaliados a partir dos dados eletroquímicos obtidos, como a permeabilidade e a resistência da película, difusão na interface metal/revestimento, absorção de água e adesão (BALDISSERA, 2008). A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode ser aplicada no estudo e investigação de diversos tipos de sistemas, como biossensores, células a combustível, mecanismos de reações eletroquímicas, inibidores de corrosão, filmes anodizantes e propriedades dielétricas (SANTORO, 2014).

O circuito elétrico equivalente é uma ferramenta de visualização que descreve interfaces (eletrodo/eletrólito) em termos de circuitos elétricos. Ele sugere processos químicos ou mecanismos para o estudo de sistemas eletroquímicos e é capaz de identificar as contribuições dos principais componentes na impedância total do sistema. Os elementos dependentes de frequência (elemento Warburg e elementos de fase constante, ou CPE) (Figura 13) e os elementos independentes de frequência (resistência, capacitância e indutância) (Figura 14) podem compor o circuito equivalente respectivo a um determinado sistema (YUAN *et al*, 2010). A Figura 15 apresenta alguns diagramas de Nyquist e os seus circuitos elétricos equivalentes apenas contendo elementos independentes de frequência, enquanto que a Figura 16 traz alguns exemplos com elementos dependentes de frequência no circuito elétrico.

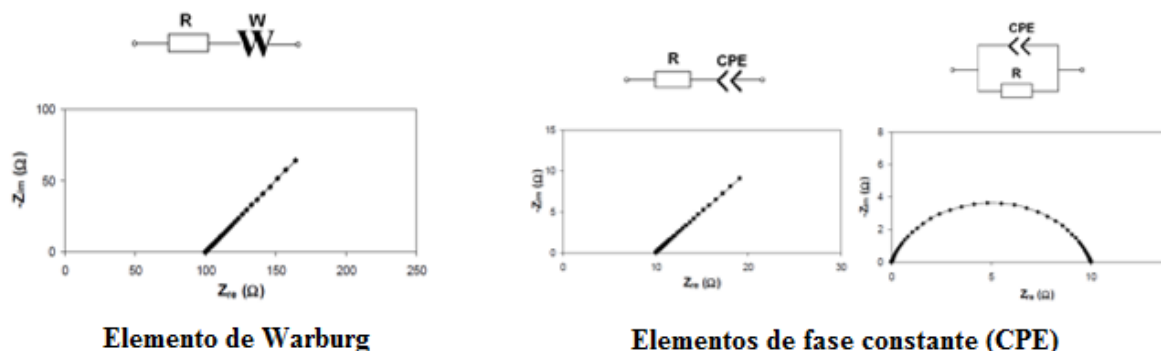


Figura 13. Elementos dependentes de frequência. (Adaptado de: YUAN *et al*, 2010)

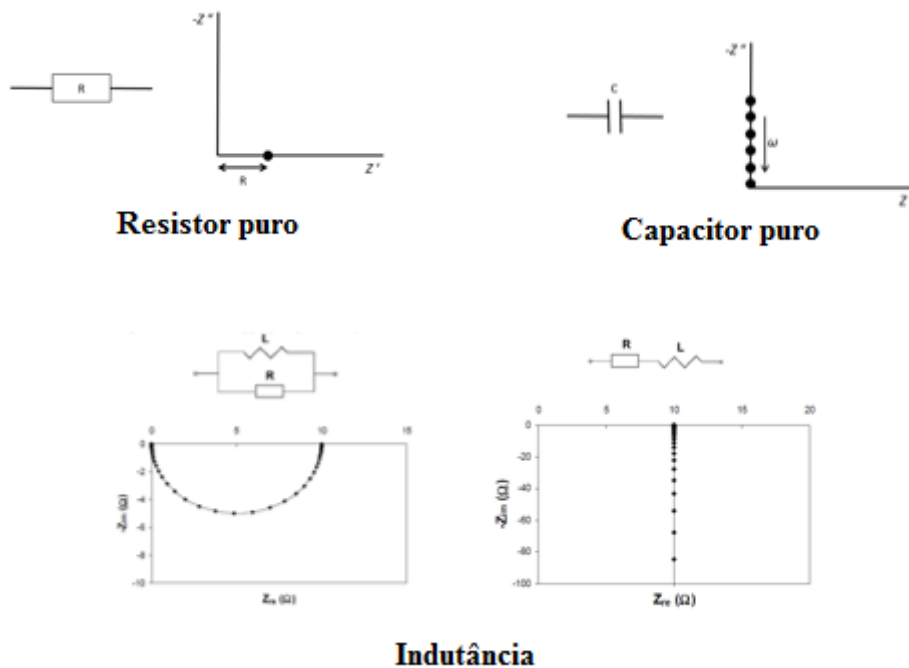


Figura 14. Elementos independentes de frequência. (Adaptado de: YUAN et al, 2010)

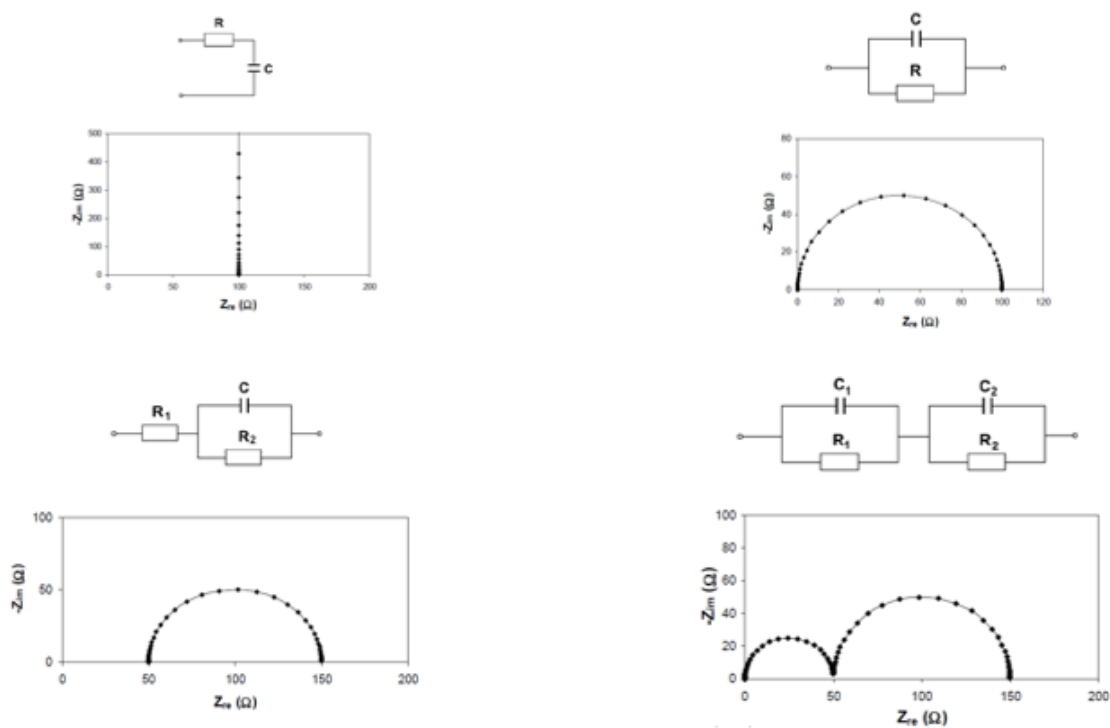


Figura 15. Diagramas de Nyquist e seus respectivos circuitos elétricos equivalentes apenas contendo elementos independentes de frequência. (Adaptado de: YUAN et al, 2010)

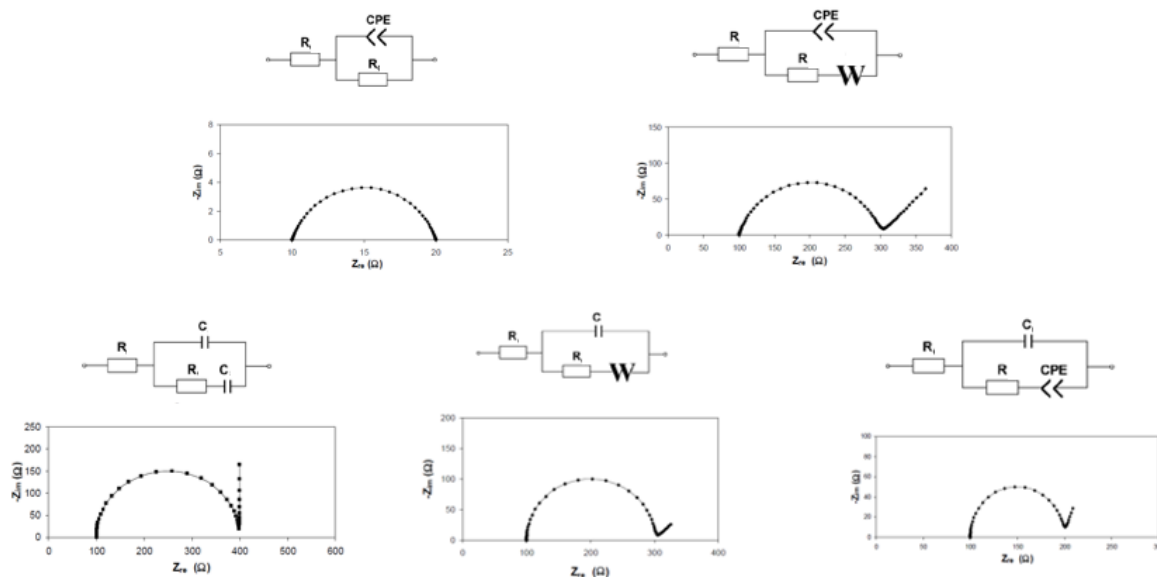


Figura 16. Diagramas de Nyquist e seus respectivos circuitos equivalentes contendo elementos dependentes e independentes de frequência. (Adaptado de: YUAN et al, 2010)

Os elementos do circuito elétrico equivalente estão razoavelmente relacionados a processos físicos, o que facilita a compreensão do processo corrosivo analisado pela espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resistores R_e e R_p estão relacionados ao processo de transferência de carga, enquanto que o capacitor C_{dc} tem relação com a dupla camada elétrica e com a área superficial. Já o capacitor C está relacionado com o processo físico de camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos), enquanto que o pseudocapacitor C_θ e o resistor R_θ são relativos ao fenômeno de adsorção. Por fim, existe uma correlação entre o pseudocapacitor C_w e o pseudoresistor R_w e o fenômeno de transferência de massa (WOLYNEC, 2013).

3.4.2 Fosfato de Zinco

O fosfato de zinco é um composto de fósforo muito conhecido na proteção contra a corrosão, tanto no seu uso como pigmento em formulações de tintas quanto no processo de fosfatização. Em tintas, ele é usado como uma alternativa atóxica aos pigmentos que contém cromo e chumbo (EMIRA *et al*, 2012; FAZENDA, 1995b). O pigmento fosfato de zinco tem como uma de suas aplicações *primers* anticorrosivos. Devido ao fato dele apresentar desempenho superior aos *primers* convencionais, sua aplicação ganhou destaque.

Ainda não existe uma definição clara de como ocorre o mecanismo de proteção do substrato com o uso do fosfato de zinco. No entanto, é sugerido que a sua atuação ocorra

através da polarização de áreas catódicas e anódicas como consequência de uma pequena solubilidade. Além disso, ocorre um efeito de barreira pelo empacotamento do pigmento, o que faz com que a passagem de água e sais seja dificultada. Desta forma, o pigmento fosfato de zinco protege o substrato pela combinação de dois mecanismos, sendo eles a supressão de células de corrosão e o efeito de barreira (FAZENDA, 1995a).

A obtenção do fosfato de zinco é feita a partir da reação entre ácido fosfórico e uma suspensão de óxido de zinco, gerando água como subproduto. As principais propriedades do fosfato de zinco são o fato dele ser um produto atóxico, conferir uma boa durabilidade, ter uma ótima propriedade de adesão entre camadas e boas propriedades de secagem (FAZENDA, 1995a). A fórmula básica do fosfato de zinco tetra-hidratado é $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ e ele possui uma baixa solubilidade em ambiente salino, formando zincato de sódio e, assim, atuando como uma solução tampão para manter o pH do meio alcalino (FAZENDA, 1995b).

3.4.3 Trifenil Fosfato

O trifenil fosfato (TPP), ou fosfato de trifenila, é um alquil fosfato em que os substituintes alquil foram substituídos por grupamentos fenil (HÖGSTRÖM *et al*, 2014). Ele é conhecido na indústria de tintas como retardante de chama fosforado (como visto anteriormente), mas também é aplicado em tintas para atuar como plastificante. Como plastificante, ele é compatível com acetato de celulose, resinas vinílicas e borrachas sintéticas. O trifenil fosfato apresenta baixa volatilidade e confere boa flexibilidade a tinta, sendo solúvel em solventes comuns e óleos vegetais. A Figura 17 mostra a fórmula estrutural do TPP (FAZENDA, 1995a).

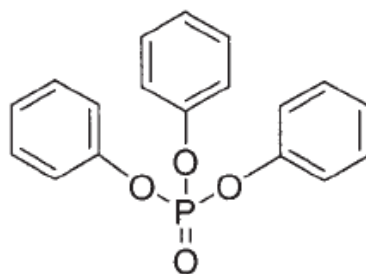


Figura 17. Fórmula estrutural do trifenil fosfato. (Adaptado de: GUO *et al*, 2006)

A aplicação de monocamadas auto-organizadas de trifenil fosfato como inibidor de corrosão para o aço e o cobre já foi investigada (GUO *et al*, 2006; GUO *et al*, 2007). As

camadas auto-organizadas são formadas pela capacidade que alguns compostos tem de adsorverem espontaneamente na superfície do metal. Elas formam uma barreira em escala molecular contra a corrosão e oxidação do substrato (LAGRNEE *et al*, 2002). É necessária a presença de um grupo ativo para a formação desta estrutura ordenada, densa e estável, já que a estrutura molecular do composto influencia diretamente na sua capacidade de adsorção (ULMAN, 1996; GUO *et al*, 2007).

Os compostos orgânicos que formam as camadas auto-organizadas possuem algum heteroátomo, como fósforo, nitrogênio, enxofre e oxigênio (GUO *et al*, 2007; LAGRNEE *et al*, 2002). Compostos que possuem o grupo funcional fosfórico foram considerados como sendo alguns dos mais efetivos para a inibição da corrosão no aço (AMAR *et al*, 2003; KARAKUS *et al*, 2005; MORAD, 2000). O trifenil fosfato se mostrou eficiente na proteção contra a corrosão do cobre em solução de cloreto de sódio e a grande vantagem na sua utilização está no fato de o TPP não liberar odores fortes e apresentar baixa toxicidade (GUO *et al*, 2006). Além disso, o trifenil fosfato também apresentou bons resultados na proteção do aço em ácido sulfúrico, adsorvendo rapidamente na sua superfície. Foi evidenciada, via FTIR, a adsorção do TPP no aço e a Figura 18 mostra uma simulação molecular da formação da sua camada auto-organizada (GUO *et al*, 2007).

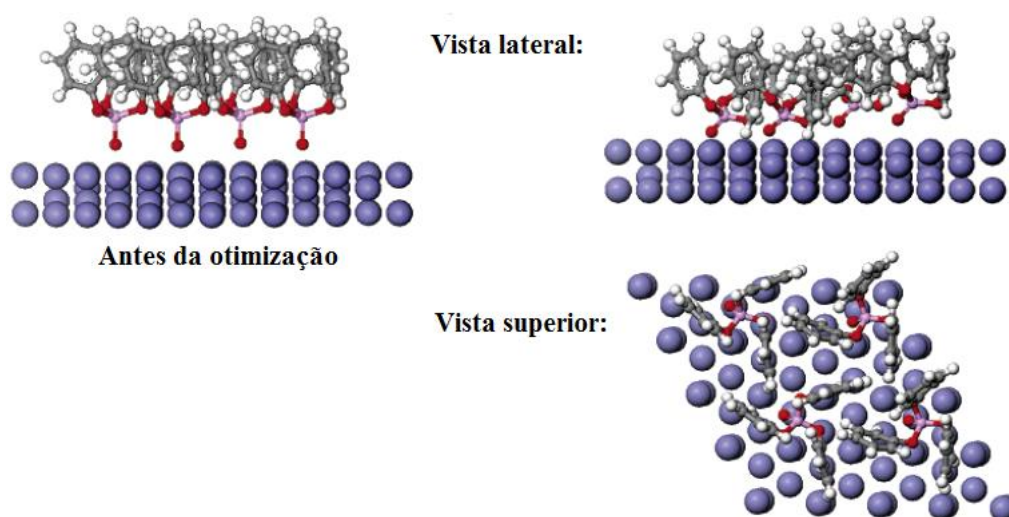


Figura 18. Modelo simulado das moléculas de TPP adsorvidas no Fe(111). (Adaptado de: GUO *et al*, 2007)

3.4.4 Uso de compostos vegetais em tintas para proteção contra a corrosão

Para que um composto orgânico possa agir como um inibidor de corrosão, é necessário que a sua molécula tenha uma estrutura grande e possua um grupo ou centro ativo, além de

ligações duplas. Essas características proporcionam a formação de um filme firmemente aderido à superfície do metal pela capacidade da molécula abranger uma grande área do substrato (EL-ETRE, 2007). Além dos fatores estruturais, é desejável que o composto tenha um baixo custo e que não cause problemas ao meio ambiente. Estudos já vêm utilizando diversos produtos naturais, como mel, cebola, batata, gelatina, folhas e sementes, como inibidores naturais de corrosão e os resultados são positivos tanto em meio ácido quanto em meio alcalino (FOUDA *et al*, 2013).

O extrato de gengibre foi utilizado como um inibidor de corrosão não agressivo ao meio ambiente para a proteção de aço em água salgada poluída com sulfetos. Foi evidenciado que a atuação do extrato de gengibre como inibidor é eficiente e mista, mas o mecanismo predominante é pela inibição da reação catódica. O processo de inibição ocorre devido a adsorção da molécula do extrato de gengibre na superfície do metal por transferência de carga ou pela difusão das suas moléculas (FOUDA *et al*, 2013).

Outro composto vegetal aplicado como inibidor de corrosão natural é o tanino. Ele vem sendo utilizado por muitos anos para a proteção de aço carbono, já que ele atua de forma eficiente em meios ácidos e pelo fato de ocorrer a formação de complexos metálicos (GUST *et al*, 1994; KUTZNETSOV, 2001; MARTINEZ, 2003). Os taninos podem ser classificados em duas classes de compostos polifenólicos: taninos hidrolisáveis (mistura simples de fenóis e ésteres de açúcar) e taninos condensados (unidades tricíclicas e hidroxiladas contendo 15 carbonos) (JORGE *et al*, 2001; PIZZI, 1983). Estudos mostram que os taninos de acácia e de pinheiro são inibidores de corrosão eficazes em solução de sulfato de sódio em meio ácido. No entanto, em pH mais neutro, quase não há eficiência de inibição, já que ocorre a formação do complexo ferro-tanato (insolúvel no eletrólito) (PERES, 2010).

3.5 BIFUNCIONALIDADE EM TINTAS INTUMESCENTES

Os revestimentos intumescentes são utilizados em aplicações de alto desempenho; logo, podem ficar expostos por um longo período de tempo a condições ambientais extremas. Essa exposição pode causar a perda de algumas das propriedades de proteção da tinta, causando a redução da sua eficiência com o tempo (JIMENEZ *et al*, 2016). A sua eficiência pode ser reduzida pela perda parcial ou total de seus componentes reativos (WANG *et al*, 2013). É importante ressaltar que o processo de degradação ocorre pela ação de diferentes agentes e pode envolver diversos mecanismos físicos e químicos (WHITE *et al*, 1994; WILLIAMS, 1987). No entanto, as propriedades de barreira, a adesão da interface

revestimento/substrato e o grau de agressividade do meio são fundamentais para a eficiência do revestimento (HU *et al*, 2009).

Estudos mostram que o efeito da imersão de revestimentos intumescentes em água do mar é preocupante, já que ocorre a perda completa das suas propriedades de proteção contra o fogo. O fenômeno de intumescência deixa de ocorrer, o que faz com que a camada expandida não se forme e fique apenas o resíduo sólido carbonizado aderido ao substrato de aço. A perda total das propriedades protetivas ocorre pela substituição dos íons amônio do polifosfato de amônio (APP) por íons sódio, o que impede a liberação de amônia durante a queima, faz com que não haja expansão da camada e diminui a quantidade de fósforo pelo aumento da solubilidade, e pelo ataque dos íons cloreto a melamina (JIMENEZ *et al*, 2013).

O talco foi utilizado como aditivo em formulações de tinta intumescente e foi realizado um ensaio de imersão em água por 358 h nas amostras. Com a adição de talco, a resistência dos revestimentos ao ensaio de imersão melhorou devido à estrutura lamelar e à hidrofobicidade do talco, que atuaram dificultando a passagem de água pelo revestimento. A partir deste estudo, foi evidenciado que a estrutura de determinadas cargas é importante para melhorar o desempenho de tintas intumescentes quanto à sua resistência a imersão em água (DZULKAFI *et al*, 2017).

Devido à perda do fenômeno de intumescência após um período de imersão dos revestimentos em solução de cloreto de sódio, estudos foram iniciados visando a utilização de *topcoats* (para melhorar a resistência dos mesmos frente a um ambiente salino). O uso de *topcoats* influenciou diretamente no comportamento de resistência ao fogo dos revestimentos. Houve modificação na expansão da camada carbonosa protetora, na morfologia e na resistência mecânica da mesma. *Topcoats* tendem a melhorar as propriedades de proteção contra o fogo antes do período de imersão, mas o problema foi o fato deles não limitarem a penetração da solução salina no revestimento. Desta forma, o fenômeno de intumescência foi afetado, havendo uma piora no comportamento de proteção contra o fogo.

O uso de *topcoat* formulado com silanos em revestimentos intumescentes epóxi apresentou um resultado positivo, encapsulando os íons sódio e limitando a difusão dos íons cloreto; logo, o revestimento intumescente foi protegido (JIMENEZ *et al*, 2016). A primeira utilização de um *topcoat* para a proteção de um revestimento intumescente foi feita para a sua avaliação em diferentes tipos de envelhecimento (solução corrosiva de ácido hidrocloreto, câmara ultravioleta e clima natural). O *topcoat* avaliado neste estudo (revestimento bicomponente acrílico e poliuretânico) afetou um pouco as propriedades de proteção contra o

fogo, mas ele foi capaz de proteger e manter as propriedades intumescentes dos revestimentos após submetido a cada uma das condições de envelhecimento citadas (WANG, 2016).

3.6 AÇO

O aço é uma liga ferro-carbono largamente utilizada como matéria-prima devido as suas boas propriedades mecânicas e custo relativamente baixo (COLPAERT, 1997). O teor de carbono para o aço está compreendido entre 0,008 e 2,11% (CHIAVERINI, 1987). Além do carbono, existem outros elementos residuais presentes, como o manganês, o silício, o fósforo e o enxofre, que são resultantes do processo de fabricação do aço (COLPAERT, 1997; CHIAVERINI, 1987). A Figura 19 mostra a parte inicial do diagrama de fases da liga ferro-carbono, indicando as fases presentes em cada região do diagrama.

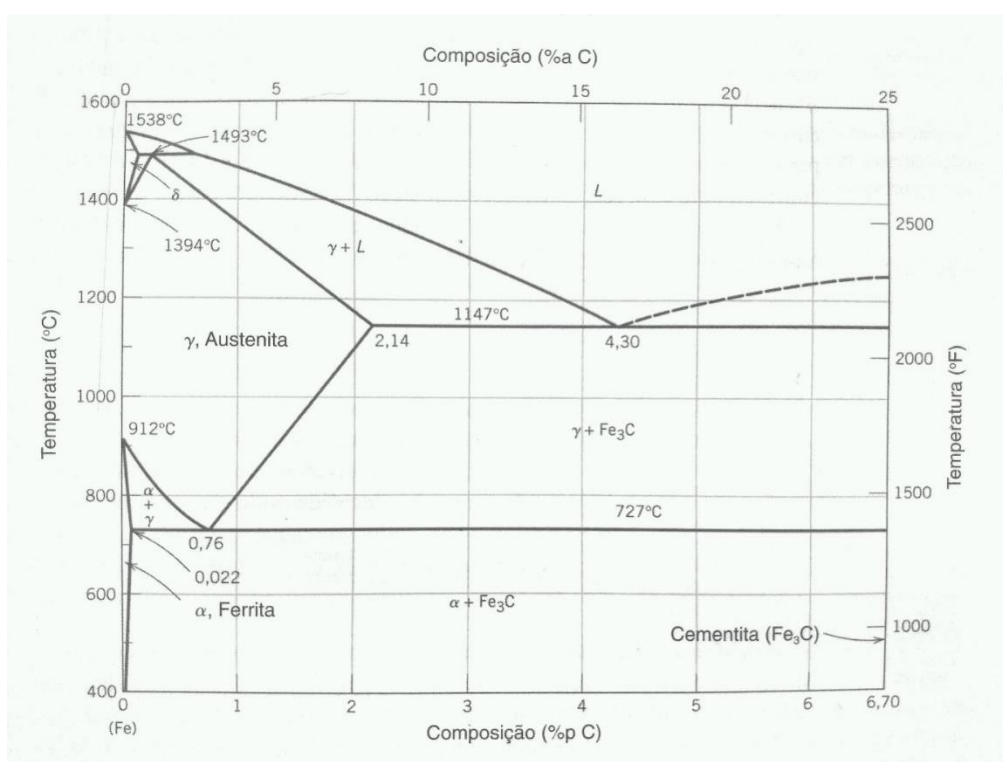


Figura 19. Diagrama de fases da liga ferro-carbono. (CALLISTER, 2008)

Existem diversos tipos de aços; logo, foram criadas classificações. Os aços podem ser classificados quanto a sua composição química (aços-carbono, aços-liga), processo de acabamento (aços laminados a quente, aços laminados a frio) e forma do produto acabado (barras, chapas, perfis). Além disso, existem subdivisões dentro destes grupos. No caso dos

aços-carbono, é feita a classificação em baixo, médio e alto teor de carbono (CHIAVERINI, 1987). Os aços baixo carbono possuem um teor de carbono abaixo de 0,25% e a sua estrutura usual é majoritariamente ferrítica e perlítica. São aços de baixa dureza e alta ductilidade. Já os aços médio carbono apresentam o teor de carbono entre 0,25 e 0,6%. Eles apresentam a melhor combinação de propriedades (tenacidade, ductilidade, resistência mecânica e dureza) e são os aços mais comuns, sendo aplicados em diversos setores da indústria de construção. Por fim, os aços alto carbono possuem um teor de carbono acima de 0,6%. Eles possuem uma alta dureza, elevada resistência ao desgaste e baixa tenacidade (CALLISTER, 2008).

Na Figura 20 estão apresentadas micrografias referentes a três tipos de aço, cada um pertencente a uma das classificações dos aços ferro-carbono. As regiões claras das figuras são grãos de ferrita, enquanto que as regiões escuras são perlita. Conforme o teor de carbono aumenta, a quantidade de perlita que o aço possui em sua microestrutura aumenta, como pode ser visto na Figura 20 (BRAMFITT & BENSCOTER, 2002). O ferro puro possui 0% de perlita enquanto que o aço na composição eutetóide (cerca de 0,76% de carbono a 727°C) possui 100% de perlita em sua microestrutura (COLPAERT, 1997).

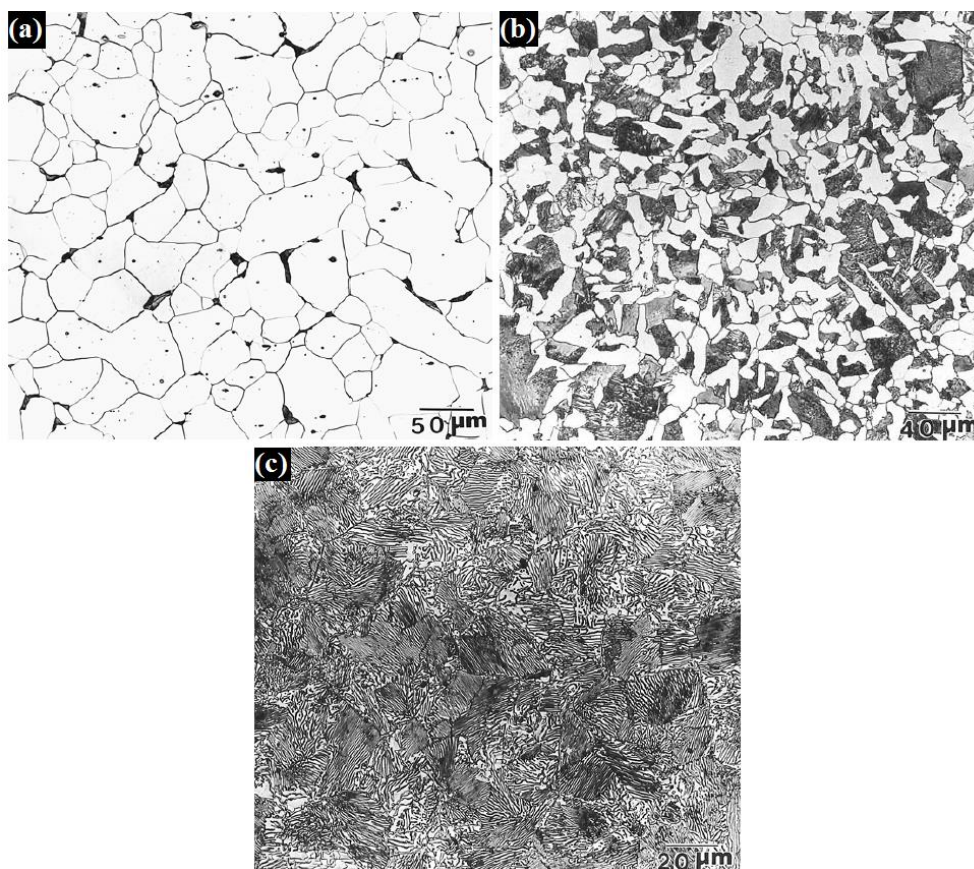


Figura 20. Microestruturas dos aços: (a) AISI 1010 - Ataque Nital 2%; (b) AISI 1040 - Ataque Picral 4% e Nital 2%; e (c) AISI 1095 - Ataque Picral 4%. (BRAMFITT & BENSCOTER, 2002)

3.6.1 Fases e Microconstituintes

As principais fases presentes nos aços-carbono são ferrita (ferro α), austenita (ferro γ) e cementita (Fe_3C) (VAN VLACK, 2000). A ferrita é uma solução sólida de carbono em ferro com estrutura cúbica de corpo centrado, sendo que a máxima solubilidade do carbono para esta fase é de 0,022% a uma temperatura de 727°C (CALLISTER, 2008). Esta fase é magnética e é caracterizada pela sua ductilidade e por ter uma baixa dureza. É importante ressaltar que a ferrita é uma modificação superficial que ocorre no ferro puro a temperatura ambiente (VAN VLACK, 2000). Já a austenita possui uma estrutura cúbica de face centrada e possui uma solubilidade máxima do carbono em ferro de 2,11% a uma temperatura de 1148°C (CALLISTER, 2008). A austenita é uma fase estável apenas na faixa de temperatura compreendida entre 910 e 1400°C, em que ela apresenta uma boa ductilidade e baixa dureza, o que é favorável para a realização de processos de fabricação no material. No entanto, alguns elementos de liga, como o manganês e o níquel, são capazes de estabilizá-la a temperatura ambiente. É importante ressaltar que a austenita não é uma fase magnética, como é o caso da ferrita (VAN VLACK, 2000). Por fim, a cementita, também conhecida como carbeta de ferro, é um composto estequiométrico com um percentual de carbono fixo de 6,67%. A sua estrutura é ortorrômbica e composta de doze átomos de ferro e quatro átomos de carbono (CALLISTER, 2008). Esta fase apresenta uma dureza considerável, o que a torna bastante frágil, ao contrário da ferrita e da austenita. A cementita é uma segunda fase, que se forma pelo excesso de carbono proveniente da ultrapassagem do limite de solubilidade do carbono em ferro (VAN VLACK, 2000).

Tendo conhecimento das principais fases presentes do aço, é possível uma melhor compreensão dos microconstituintes presentes no mesmo. Os principais microconstituintes do aço são a perlita, a bainita e a martensita, sendo que a perlita é o que se destaca. A perlita é o produto da reação eutetóide. Ela apresenta um aspecto lamelar, proveniente das colônias de ferrita e cementita presentes na sua estrutura. As lamelas de coloração mais clara e com maior largura correspondem, normalmente, a ferrita, enquanto que as lamelas mais finas e de coloração escura correspondem a cementita. Em termos de propriedades mecânicas, a perlita possui propriedades intermediárias entre a ferrita (dúctil) e a cementita (dura e frágil). Por fim, a perlita possui duas formas principais em que ela pode se apresentar (perlita fina e perlita grossa), sendo que a diferença é a espessura das lamelas e a dureza. A perlita fina apresenta lamelas mais finas e uma maior dureza em relação à perlita grossa (FORTIS & KISS, 2011).

3.6.2 Tamanho de grão

O tamanho de grão tem influência direta nas propriedades mecânicas, elétricas e químicas do aço. Além disso, ele possui grande relevância na manufatura de certos produtos, como é o caso de peças estampadas, que apresentam uma maior rugosidade quando o tamanho de grão é grosseiro. Grãos menores oferecem uma maior resistência ao movimento das discordâncias, que tem como consequência um material com baixa tenacidade, alta dureza e alta resistência ao escoamento. Por outro lado, grãos maiores oferecem uma menor resistência ao movimento das discordâncias, o que resulta em um maior valor de tenacidade e de alongação até a ruptura (COLPAERT, 1997).

A determinação quantitativa do tamanho de grão pode ser feita através de duas metodologias. A primeira é pela norma E112 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), que classifica o tamanho de grão em valores de 1 a 10, dados a partir de micrografias com um aumento de 100x. Neste método, maiores valores na escala indicam menores tamanhos de grão. Aqui, é feita a comparação das micrografias com fichas presentes na norma (COLPAERT, 1997). A outra metodologia que pode ser adotada é a interceptação linear de Heyn (método de Heyn), que utiliza retas de tamanhos conhecidos sobre a micrografia para determinar a quantidade de grãos que são atravessados por elas. Neste método, é indicado o uso de pelo menos cinco retas com tamanhos iguais (uma amostragem razoável deve apresentar pelo menos 50 grãos). Com a quantidade de grãos atravessados por cada linha, é possível obter uma média de grãos pelo comprimento da reta (VOORT, 1984).

Neste trabalho serão desenvolvidas tintas intumescentes para a proteção de aço contra o fogo que também possuam propriedades anticorrosivas (tintas bifuncionais). Para tal, serão utilizados compostos vegetais (gingibre e casca de café) como fonte de carbono no sistema intumescente em substituição ao pentaeritritol, que é proveniente de fontes não renováveis. O gengibre e a casca de café foram selecionados pelo seu potencial para a proteção contra a corrosão, já que o gengibre possui um óleo essencial que já apresentou resultados positivos na literatura e pelo fato da casca de café ter como um de seus constituintes o tanino (polifenóis). Além disso, será feita uma avaliação de dois retardantes de chama fosforados para serem adicionados como componentes sinérgicos no sistema intumescente: o trifenil fosfato (organofosforado já consolidado em sistemas intumescentes) e o pigmento fosfato de zinco (fosfato inorgânico com propriedades anticorrosivas).

4. EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas para o preparo das tintas intumescentes e para os ensaios de imersão, além dos seus respectivos fabricantes, estão descritos na Tabela 2. A ficha de especificação do fabricante do fosfato de zinco PZ20 está presente no Anexo A e o catálogo de anticorrosivos da SNCZ no Anexo B. A casca de café foi cedida pela NKG Fazendas Brasileiras Ltda., localizada em Minas Gerais (Brasil).

Tabela 2. Matérias-Primas utilizadas para o preparo das tintas intumescentes e para os ensaios de imersão.

Matéria-Prima	Fornecedor
Resina Epóxi base solvente Araldite 488 N-40 (<i>veículo não-volátil</i>)	Huntsman
Trifenil Fosfato (TPP) (<i>fonte de fósforo</i>)	Tokyo Chemical Industry
Ácido Bórico (<i>fonte ácida</i>)	Synth
Melamina (<i>agente de expansão</i>)	Sigma-Aldrich
Dióxido de Titânio (TiO ₂) (<i>pigmento</i>)	Polimerum
Cloreto de Sódio	Dinâmica Química Contemporânea
Gengibre (em pó) (<i>fonte de carbono</i>)	Bravine
Fosfato de Zinco (PZ20) (<i>fonte de fósforo/pigmento</i>)	SNCZ

As placas de aço utilizadas para caracterização das tintas foram de aço AISI 1010. A composição das placas está presente na Tabela 3 e foi determinada via Espectrometria de Emissão ótica de acordo com a norma ASTM E415.

Tabela 3. Composição química das chapas de aço carbono utilizadas nos experimentos.

Elemento	C	Mn	P	S	Cu	Cr
% em massa	0,103	0,46	0,013	0,096	0,01	0,18

4.2 METODOLOGIA

O procedimento adotado para o preparo das amostras foi conforme o normalmente utilizado para o preparo de tintas (Figura 21). No entanto, não foi realizada a moagem das tintas após a etapa de dispersão, já que foi feita a moagem prévia das matérias-primas, quando necessário. O substrato adotado para o preparo dos corpos de prova foram placas de aço AISI 1010, sendo as dimensões e a espessura da película de tinta dependentes do ensaio a ser

realizado. A caracterização das amostras foi realizada na matéria-prima (compostos vegetais), nas tintas, na camada carbonosa protetora formada após o ensaio de resistência ao fogo das tintas e no substrato metálico de aço, como está indicado na Figura 22.



Figura 21. Fluxograma do preparo das tintas.

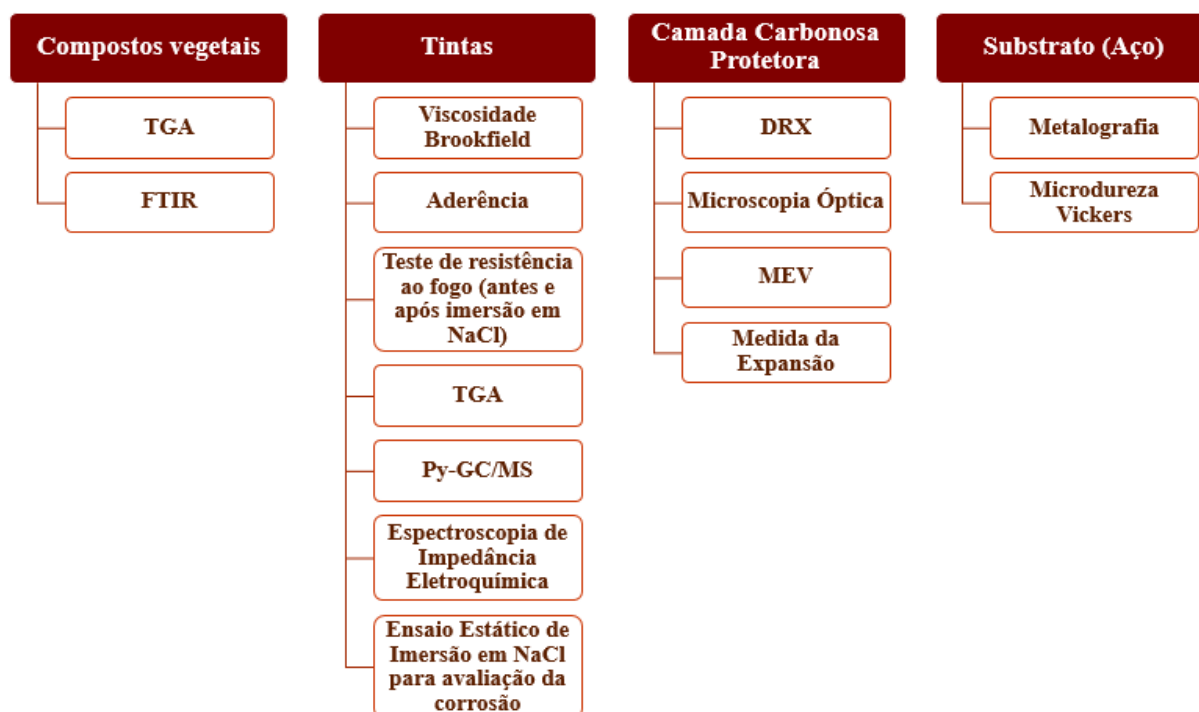


Figura 22. Fluxograma da caracterização realizada em cada etapa do trabalho.

4.2.1 Moagem das Matérias-Primas

Antes do preparo das tintas, foi necessário o ajuste da granulometria de alguns de seus componentes. A casca de café foi moída em moinho de facas com uma peneira metálica com abertura de 250 μm acoplada. Para o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi necessária a realização de moagem em um moinho de facas menor e com o auxílio de nitrogênio líquido, já que a outra metodologia não foi suficiente para a obtenção da casca de café na forma de pó. Por fim, o trifetil fosfato e o ácido bórico (por apresentarem

granulometria mais grosseira) foram moídos em almofariz e pistilo e depois foram peneirados em uma peneira com abertura de 40 μm .

4.2.2 Preparo das tintas

A formulação adotada para o preparo das tintas intumescentes foi baseada na literatura (ULLAH *et al*, 2013), obedecendo a concentração volumétrica de pigmentos (PVC) usual para este tipo de revestimento (em torno de 20%). As amostras foram preparadas com o intuito de verificar a possibilidade de utilização de compostos vegetais (gengibre e casca de café) como fonte de carbono em um sistema intumescente, a influência de cada componente do sistema no comportamento eletroquímico da tinta e a sua capacidade de proteção contra a corrosão, comparando duas fontes de fósforo (trifenil fosfato e fosfato de zinco). Todas as formulações das tintas são dadas a partir da massa total seca das mesmas e podem ser vistas na Tabela 4. O apêndice apresenta o cálculo do PVC da tinta GgbTPP devidamente explicado. É importante ressaltar que a resina epóxi utilizada contém 48% de sólidos, conforme as informações fornecidas pelo fabricante (Huntsman), e que a concentração de fosfato de zinco utilizada foi escolhida de acordo com o recomendado pelo fabricante (SNCZ) (Anexo B).

Tabela 4. Formulação das tintas.

Amostra ^a	Resina (%)	Composto vegetal ^b (%)	Ácido Bórico (%)	Melamina (%)	TPP (%)	TiO ₂ (%)	Zn ₃ (PO ₄) ₂ (%)	PVC ^c (%)
<i>RefTPPI</i>	77,99	-	6,19	6,19	3,43	6,20	-	13
<i>RefTPPII</i>	71,80	-	6,19	6,19	3,43	12,39	-	16
<i>RefFZn</i>	77,99	-	6,19	6,19	-	-	9,63	12
<i>BrancoAB</i>	71,80	-	6,19	-	3,43	18,58	-	13
<i>BrancoMel</i>	71,80	-	-	6,19	3,43	18,58	-	13
<i>BrancoTPP</i>	71,80	-	-	-	3,43	24,77	-	10
<i>Branco</i>	71,80	-	-	-	-	28,20	-	8
<i>BrancoFF</i>	71,80	-	6,19	6,19	-	15,82	-	14
<i>GgbTPP</i>	71,80	6,19	6,19	6,19	3,43	6,20	-	21
<i>CCfTPP</i>	71,80	6,19	6,19	6,19	3,43	6,20	-	26
<i>GgbFZn</i>	71,80	6,19	6,19	6,19	-	-	9,63	20
<i>CCfFZn</i>	71,80	6,19	6,19	6,19	-	-	9,63	23
<i>RefGgb</i>	71,80	6,19	6,19	6,19	-	9,63	-	20
<i>BrancoTPP10</i>	71,80	-	-	-	9,63	18,57	-	14
<i>BrancoFZn</i>	71,80	-	-	-	-	18,57	9,63	9

^a TPP = Trifenil fosfato; FZn = Fosfato de zinco; AB = Ácido bórico; Mel = Melamina; FF = Fonte de fósforo. ^b Ggb = Gengibre em pó; CCf = Casca de Café. ^c PVC = Concentração Volumétrica de Pigmentos.

As tintas foram preparadas em um dispersor de tintas modelo DISPERMAT N1 (WMA-GETZMANN GMBH), utilizando metil-etil-cetona (MEK) (MBN Chemicals) como solvente. Em primeiro lugar, a resina foi dispersada por alguns minutos para a sua homogeneização e, em seguida, os componentes foram adicionados separadamente (o próximo componente foi adicionado sempre após a incorporação do anterior) a uma rotação de 3000 rpm. O processo de dispersão foi realizado por 30 minutos (contados após a incorporação de todos os componentes) e, por fim, foi realizada a etapa de completagem com o auxílio de MEK para o ajuste da viscosidade final das tintas. A dispersão (ou tamanho de pigmentos) foi avaliada após o preparo das tintas com o auxílio de um grindômetro e não foi evidenciada a aglomeração dos componentes moídos previamente (o tamanho de pigmentos ainda permanecia com um máximo de 40 μm). Assim, não foi necessária a realização da etapa de moagem com esferas de zircônia.

4.2.3 Preparo dos corpos de prova

Todas as placas de aço utilizadas para os ensaios de caracterização das tintas foram de aço AISI 1010 com espessura de 1 mm. Primeiramente, as placas foram lixadas com lixa 100 e desengraxadas com acetona. Para os ensaios de resistência ao fogo, um molde com abertura circular (65 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura) foi fixado na placa (100 mm x 100 mm) com o auxílio de fita adesiva para o controle da espessura da película de tinta. A espessura final da película seca de tinta intumescente foi de 1,5 mm, sendo que a aplicação da tinta no interior do molde foi realizada com uma espátula. Um corpo de prova pronto para ser ensaiado com o maçarico e o respectivo molde utilizado para o seu preparo estão presentes na Figura 23.

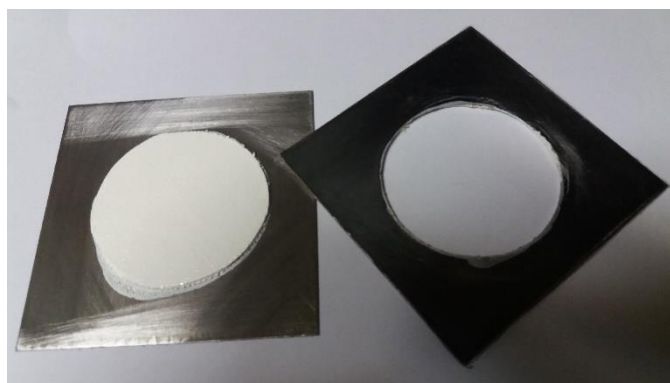


Figura 23. Imagem fotográfica do corpo de prova para o teste de resistência ao fogo (a esquerda) e do molde com abertura circular utilizado para o seu preparo (a direita).

Para os ensaios de aderência, espectroscopia de impedância eletroquímica e imersão para avaliação da corrosão, as tintas foram aplicadas com um pincel até atingir uma espessura de tinta seca na faixa de 170 a 210 μm . A espessura foi medida com um medidor de espessura de camada seca. As dimensões das placas para os ensaios de imersão foram 100 mm x 50 mm, enquanto que para os outros dois ensaios (EIE e aderência) foram 50 mm x 50mm. Em todos os casos a secagem da tinta foi realizada a temperatura ambiente dentro da capela.

4.2.4 Caracterização dos compostos vegetais

4.2.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos compostos vegetais foi realizada em um equipamento modelo TGA Q50 (TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de 20°C/min. A faixa de temperatura adotada foi da temperatura ambiente até cerca de 900°C com uma quantidade de amostra de 10 mg. A análise foi conduzida sob atmosfera inerte (nitrogênio) e atmosfera oxidante (ar sintético).

4.2.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi conduzida em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 100 na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Foram utilizadas pastilhas de KBr para o preparo das amostras.

4.2.5 Caracterização das tintas

4.2.5.1 Viscosidade

A viscosidade da tinta intumescente foi determinada por um viscosímetro Brookfield modelo HBDVII+CP (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) a temperatura ambiente. O *spindle* utilizado foi o CP-52 a uma rotação de 50 rpm. Este ensaio só foi realizado na tinta intumescente que apresentou o melhor resultado geral quanto a bifuncionalidade. A medida foi realizada quando a viscosidade era considerada ideal para a aplicação da tinta em todos os tipos de corpos de prova utilizados para a caracterização da mesma.

4.2.5.2 Determinação da Aderência

O ensaio foi realizado conforme a norma ABNT NBR 11003:2009 – Método A. O Método A consiste no corte em X, adotado para películas secas com espessura igual ou maior a 70 μm .

4.2.5.3 Ensaio de resistência ao fogo

O teste de resistência ao fogo foi realizado através do monitoramento da temperatura do substrato metálico. Para a realização do ensaio, a placa referente a amostra foi fixada com o auxílio de garras e submetida a chama de um maçarico VersaFlame modelo 2200 (Dremel) por 30 min. O monitoramento da temperatura foi conduzido com o auxílio de um termopar tipo K (Thermomax) localizado na parte de trás da placa (que não contém o revestimento) no ponto em que a chama do maçarico atinge o substrato. O maçarico em questão utiliza o gás butano para gerar a sua chama, que neste caso atinge uma temperatura máxima de 1150°C. O maçarico foi disposto a uma distância de 3 cm da película de tinta e se manteve assim durante todo o ensaio. Este experimento foi realizado em triplicata. A Figura 24 mostra uma imagem de um experimento em andamento.

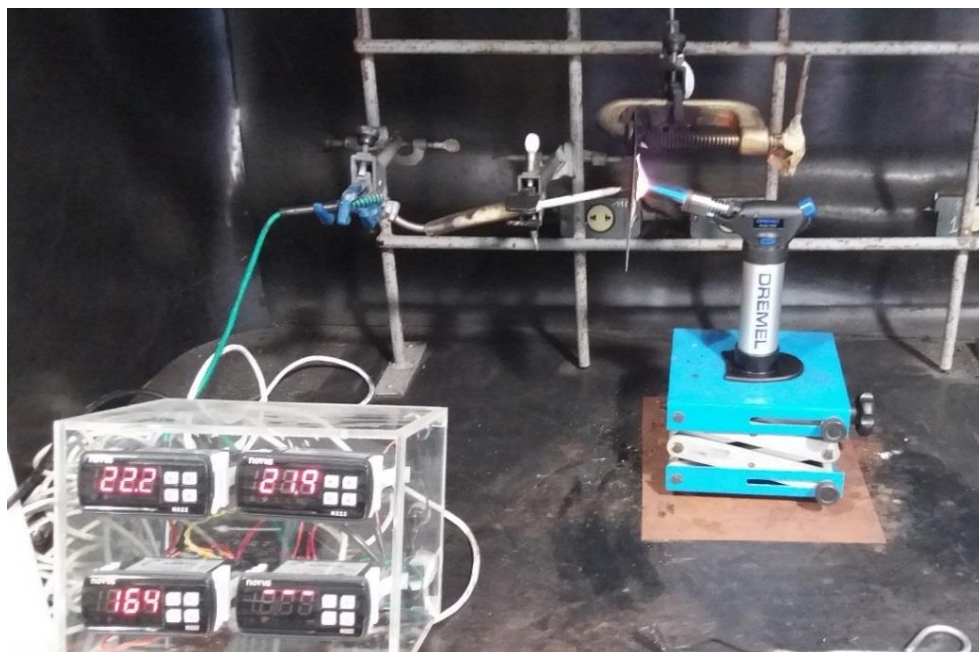


Figura 24. Imagem fotográfica do ensaio de resistência ao fogo.

Como complemento ao monitoramento da temperatura com o termopar, foi avaliada também a distribuição de temperatura do substrato metálico durante o ensaio. As distribuições de temperatura da parte de trás do substrato metálico e ao longo da camada carbonosa protetora foram obtidas com uma câmera termográfica Fluke Ti400 (Fluke) na região espectral do infravermelho.

O tempo necessário para a extinção completa da chama foi medido com um cronômetro e com o maçarico ligado. O cronômetro foi acionado quando a chama entrou em contato com a película de tinta e foi interrompido quando a chama ao longo da película e da camada foi totalmente extinguida.

4.2.5.4 Ensaio de imersão para posterior ensaio de resistência ao fogo

O ensaio de imersão em NaCl 3,5% (m/v) foi realizado com o objetivo de verificar se a tinta intumescente é capaz de manter as suas características de proteção contra o fogo após um período de exposição a um ambiente salino agressivo. Após a secagem completa da tinta, um dispositivo foi fixado sobre a placa com o auxílio do vedante Elastil[®]. O dispositivo consiste em um frasco de polietileno com uma abertura circular de 65 mm de diâmetro (o mesmo da cavidade do molde utilizado para o preparo dos corpos de prova). O ensaio foi realizado pelo período de 7 dias a temperatura ambiente, sendo que cada dispositivo continha 175 mL de solução NaCl 3,5%. O teste de resistência ao fogo foi feito após a secagem das películas de tinta a temperatura ambiente (período mínimo de 48 h). A Figura 25 mostra um ensaio em andamento.

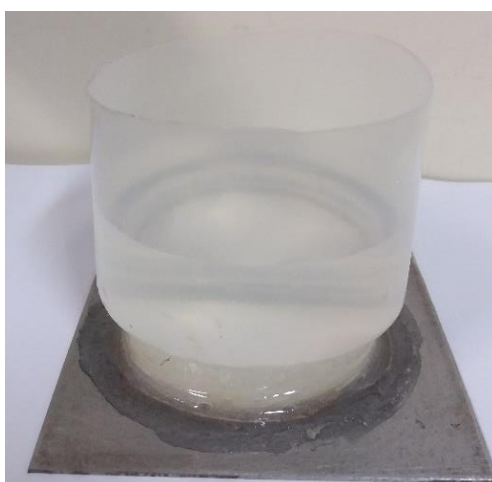


Figura 25. Imagem fotográfica do ensaio de imersão para posterior teste de resistência ao fogo.

4.2.5.5 Análise térmica por TGA

As tintas também foram analisadas por análise termogravimétrica, sendo que as condições de ensaio e o equipamento foram os mesmos adotados para a análise dos compostos vegetais (item 4.2.4.1, pg. 59). As amostras utilizadas consistiam em um pedaço da tinta que havia sido posto para secar a temperatura ambiente em cima de uma placa maleável e fina de plástico.

4.2.5.6 Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Py-GC/MS)

A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Py-GC/MS) foi realizada para identificar os gases liberados durante o processo de queima dos revestimentos e verificar se há a presença de voláteis tóxicos. A pirólise foi realizada a uma temperatura de 600°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/ms. O sistema utilizado para o ensaio consiste em um micro reator Py-5200 HP-R (CDS Analytical) interligado a um cromatógrafo a gás modelo 3800 (Varian) e a um espectrômetro de massa modelo 3900 (Varian). A coluna cromatográfica utilizada foi a ZB-5 ms (60 m x 0,25 mm x 0,1 µm), utilizando o hélio como gás transportador (1 mL/min). A detecção do espectrômetro de massas foi realizado sob ionização eletrônica de 70 eV e na faixa de m/z de 40 a 500. A quantidade da amostra era de aproximadamente 1 mg e a identificação dos picos foi feita através da pesquisa na biblioteca de espectro de massa NIST, que considera identificado quando há uma similaridade acima de 85%. O ensaio de Py-GC/MS foi realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.2.5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados a temperatura ambiente em uma célula de acrílico na forma de um cubo e com abertura circular (em umas das faces) de 2,7 cm de diâmetro. Os eletrodos de trabalho foram fixados com vedante Elastil[®] na face da caixa acrílica com a abertura circular (área de 5,7 cm²) delimitada para a amostra. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 3,5% (m/v), tendo o eletrodo de calomelano saturado (ECS, E= 0,241 V/NHE) como eletrodo de referência e um fio de

platina como contra-eletrodo. A célula de impedância utilizada para os ensaios está representada na forma de um desenho esquemático na Figura 26. As medidas de EIE foram realizadas utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Echo Chemie) acoplado com um analisador de resposta de frequência (FRA 2). O software NOVA 1.10 (Echo Chemie) foi empregado para a análise dos espectros de impedância e ajuste dos dados. As medidas foram realizadas no modo potenciostático no potencial de circuito aberto e apresentaram uma amplitude do sinal de perturbação EIE de 10 mV. Por fim, a faixa de frequência adotada foi de 10^5 a 10^{-2} Hz. Esta análise, assim como os teste de resistência ao fogo, foi realizada em triplicata.

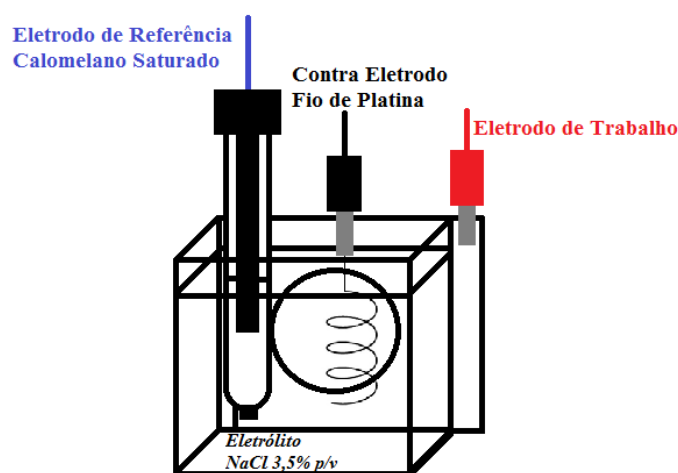


Figura 26. Desenho esquemático da célula utilizada para as medidas de EIE.

4.2.5.8 Ensaio estático de imersão em NaCl para avaliar a corrosão

O ensaio de imersão para a avaliação da resistência a corrosão das tintas foi conduzido de forma estática em NaCl 3,5% (m/v) por um período de 55 dias. A avaliação foi realizada visualmente a cada 24 horas e o ensaio foi realizado a temperatura ambiente. Depois que a película de tinta dos corpos de prova ficou completamente seca, o lado com o aço exposto e os cantos vivos foram isolados com verniz (laca acrílica para proteção de painéis). Antes de iniciar o ensaio, foi feita uma incisão reta de cerca de 8 cm na parte central do corpo de prova com um estilete. Cada corpo de prova foi colocado individualmente em um pote de vidro cilíndrico com cerca de 500 mL de solução. A Figura 27 mostra o ensaio de imersão em andamento. Depois de finalizado o ensaio, foram feitas micrografias ópticas dos corpos de

prova nas mesmas condições adotadas para a análise da morfologia da camada expandida formada após a queima (item 4.2.6.2, pg. 64).



Figura 27. Imagem fotográfica do ensaio de imersão estático para avaliação da resistência a corrosão das tintas.

4.2.6 Caracterização da camada carbonosa protetora

4.2.6.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X foi realizada para identificar os compostos formados na camada carbonosa protetora após o ensaio de resistência ao fogo. O preparo das amostras consistiu na retirada da camada (cinzas) com o auxílio de uma espátula e posterior moagem com almofariz e pistilo. Após a moagem, foi feita a peneiração da amostra em uma peneira com abertura de 40 μm . A análise foi conduzida em um equipamento Philips X'pert MPD com radiação CuK a uma taxa de varredura de $0,05^\circ/\text{s}$ ao longo da faixa de ângulo 2θ de 4 a 80° .

4.2.6.2 Microscopia Óptica (MO)

A morfologia da camada carbonosa foi analisada com o auxílio de duas metodologias, sendo que uma delas foi por microscopia óptica (microscópio digital portátil). O equipamento utilizado foi o microscópio digital USB Dino-Lite modelo AM3111 com capacidade de aumento de até 200 vezes.

4.2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Além da microscopia óptica, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura para a realização de uma análise mais detalhada da camada carbonosa protetora formada. O equipamento utilizado para a análise foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Phenom World modelo Pro X. A análise foi realizada no topo da camada e no corte transversal da mesma. Para a análise do topo, a tensão de aceleração adotada foi de 5 kV (para uma análise mais topográfica e sem muita penetração do feixe). Foi necessária a utilização de uma tensão de aceleração de 15 kV para a análise das amostras GgbFZn e CCfFZn (para uma maior penetração do feixe e maior detalhamento da superfície da camada). Por fim, para a análise transversal da camada, foi utilizada uma tensão de aceleração de 10 kV (para que houvesse uma boa penetração do feixe), que permitiu uma visualização mais ampla do corte transversal das amostras.

Em relação ao procedimento de amostragem para a realização do MEV, foi retirado o topo da camada carbonosa (região central que encontrava-se em contato direto com a chama do maçarico) com um estilete e ele foi posto no *stub* em cima de um pedaço de fita de carbono. Para a avaliação do corte transversal, o topo da camada foi cortado ao meio (perpendicularmente) também com um estilete e foi colado em um *stub* móvel com o auxílio da fita de carbono. A Figura 28 é uma imagem obtida do *stub* móvel dentro do equipamento de MEV pra a realização da análise do corte transversal de uma das amostras (a região em amarelo corresponde ao local em que a micrografia dessa amostra foi realizada). A região demarcada em amarelo indica onde foi tirada a micrografia.

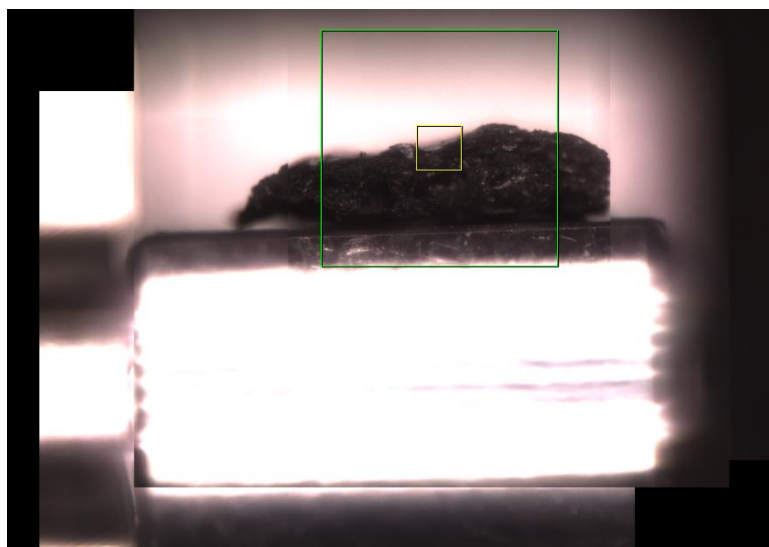


Figura 28. Imagem do *stub* móvel com uma amostra de camada carbonosa para a análise do corte transversal.

4.2.6.4 Medida da expansão da camada carbonosa

A expansão da camada carbonosa foi medida com o auxílio de um paquímetro. A Figura 29 mostra um desenho esquemático indicando como foi realizada a medida da expansão. Tendo o valor de 'x' (indicado na Figura 29), é subtraída a espessura inicial (1,5 mm) e depois é feita a relação do percentual expandido com a espessura inicial (1,5 mm).



Figura 29. Desenho esquemático da medida da expansão da camada carbonosa.

4.2.7 Análise do substrato metálico de aço

4.2.7.1 Metalografia

O corpo de prova foi retirado da placa de aço após o teste de resistência ao fogo, sendo que a região analisada foi aquela que estava em contato direto com o termopar durante o monitoramento da temperatura. O corte foi realizado com um disco de carbetto de silício rotativo com resfriamento. O embutimento foi realizado com baquelite em uma embutidora automática a quente modelo CitoPress-5 (Struers) com uma pressão de 250 bar. As peças foram lixadas manualmente com lixas d'água com granulometrias de 100, 220, 320, 460, 600 e 1000. Em seguida foi feito o polimento das amostras com uma suspensão de alumina 3 μm em uma politriz com pano de feltro modelo PSK-2V (Skill Tec). O ataque químico seletivo escolhido para a análise das amostras foi Nital 2%, que consiste em uma solução contendo ácido nítrico e álcool. Por fim, a análise microestrutural das amostras foi realizada através de micrografias obtidas com um microscópio óptico Zeiss axiocam ERC 5s.

4.2.7.2 Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado após o preparo metalográfico das amostras e obtenção das micrografias. Foi utilizado um microdurômetro Micromet® 2001 (Buehler) com o indentedor piramidal de diamante (Vickers). As medidas foram feitas com a utilização de 5 pontos a uma carga de 0,1 kgf e com um tempo de medida de 15 segundos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as amostras apresentadas na Tabela 4 foram preparadas, mas algumas tintas apenas tiveram a finalidade de determinar a influência de um determinado componente do sistema intumescente no comportamento eletroquímico da tinta; logo, não foi realizada a sua caracterização completa. Em termos de ensaios mais específicos (como o Py-GC/MS, aderência, viscosidade e análise do substrato metálico), apenas a amostra que apresentou o melhor resultado foi submetida aos ensaios. Quando necessário, foi feita a comparação com a tinta sem nenhuma propriedade de proteção contra o fogo (amostra Branco).

O processamento das tintas foi satisfatório e se mostrou eficiente, não havendo problemas de dispersão dos pigmentos ou a ocorrência da desestabilização do sistema. A incorporação do solvente MEK foi mais difícil com as tintas contendo o gengibre ou a casca de café, mas o sistema permaneceu estável após a sua incorporação completa durante o preparo das tintas. A tinta CCfTPP foi preparada com a casca de café moída apenas com o moinho de facas para a maioria dos ensaios, mas foi necessária a moagem com nitrogênio líquido para o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. Neste último caso, a tinta preparada apresentou problemas. Após alguns dias (cerca de uma semana), as características da tinta se alteraram, ocorrendo um aumento da viscosidade (a tinta ficou com um aspecto pastoso e aparentava ter formado uma espécie de espuma). Estas mudanças podem ter acontecido devido a alguma reação entre um dos componentes do sistema intumescente e a casca de café moída com nitrogênio.

5.1 ANÁLISE DOS COMPOSTOS VEGETAIS

A Tabela 5 apresenta uma análise destes espectros a partir dos números de onda característicos presentes na literatura e a Figura 30 mostra o espectro de infravermelho para os dois compostos vegetais. A análise apontou a presença de celulose, hemicelulose, lignina e anéis aromáticos para ambos os compostos vegetais. É importante ressaltar que a presença de cafeína foi evidenciada pelo espectro de FTIR da casca de café, o que é condizente com a sua composição presente na literatura (DZUNG *et al*, 2013).

Tabela 5. Análise do espectro de FTIR das amostras por comparação com dados da literatura.

Número de onda (cm ⁻¹)	Fenômeno/grupo funcional/ligação associada
3421 (ambos)	Estiramento –OH ^{a,b,c}
2929 e 2861 (gengibre) 2926 e 2855 (casca de café)	Estiramentos simétricos e assimétricos do –CH ₂ ^{a,b,c}
1740 (gengibre) 1742 (casca de café)	Estiramento do grupo carbonila, característico da lignina e da hemicelulose ^a
1660-1652 (casca de café)	Banda larga que representa a cafeína presente na casca de café ^d
1654 (gengibre) 1652 (casca de café)	Presença de água ^b Vibração de estiramento do grupo C=O presente na lignina ^b
1517 (ambos)	Banda que representa a estrutura aromática da lignina ^c
1532 e 1453 (gengibre) 1528 e 1403 (casca de café)	Vibração da ligação C=C (outra evidência da presença da lignina) ^{b,f,g,h}
1415 e 1368 (gengibre) 1319 (casca de café)	Deformação –CH presente na celulose, hemicelulose e lignina ^{b,f,g,h}
1243 (gengibre) 1248 (casca de café)	Deformação da carbonila presente na hemicelulose ^{a,b} Vibração angular do –CH presente na celulose ^{a,b}
1154 (gengibre) 1153 (casca de café)	Vibração –CH e estiramento assimétrico do –COC- (lignina, celulose e hemicelulose) ^{a,b}
1112 (gengibre) 1114 (casca de café)	Deformação no plano do –CH em anéis aromáticos ^{a,b}
1078 (gengibre) 1038 (casca de café)	Estiramento –CO em um composto glicosídico ^{a,b}
863 (gengibre) 828 (casca de café)	Vibração do anel em um composto glicosídico ^{a,b}

^a (NASCIMENTO *et al.*, 2016); ^b (ROSA *et al.*, 2010); ^c (TITELMAN *et al.*, 2005); ^d (REIS *et al.*, 2013); ^e (ZHAO *et al.*, 2015); ^f (KHALIL *et al.*, 2006); ^g (LAWTHER *et al.*, 1996); ^h (SOCRATES, 2001).

A presença de lignina na composição dos compostos vegetais estudados e de estruturas com anéis aromáticos são de grande valia para a estabilidade térmica dos revestimentos e para a formação da camada carbonosa protetora, essencial para o fenômeno de intumescência (ZHANG *et al.*, 2012). Além disso, o aparecimento do estiramento –OH, já esperado pelo fato das próprias estruturas básicas dos compostos vegetais (lignina, celulose e hemicelulose) possuírem hidroxilas (STEFANIDIS *et al.*, 2014), é muito promissor pelo fato das hidroxilas serem fundamentais para iniciar a reação com a fonte ácida no processo de formação da camada expandida (WLADYKA-PRZYBYLAK *et al.*, 1999).

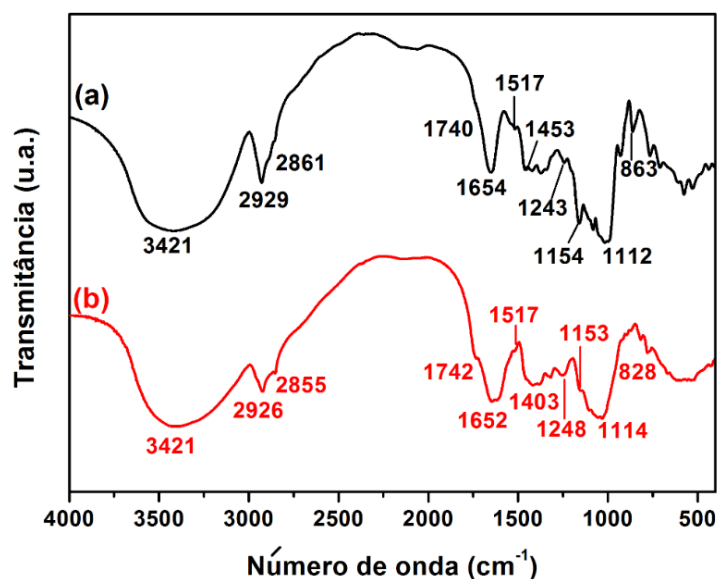


Figura 30. Espectro de infravermelho das amostras (a) gengibre e (b) casca de café.

Além da análise por FTIR, foi feita a análise termogravimétrica dos compostos vegetais, inclusive para verificar a quantidade de resíduo gerada por eles. As análises foram realizadas tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidante para que fosse possível analisar o gengibre e a casca de café de forma mais completa. Os termogramas das amostras e as curvas DTGA estão apresentadas na Figura 31, enquanto que os parâmetros obtidos a partir delas estão presentes na Tabela 6.

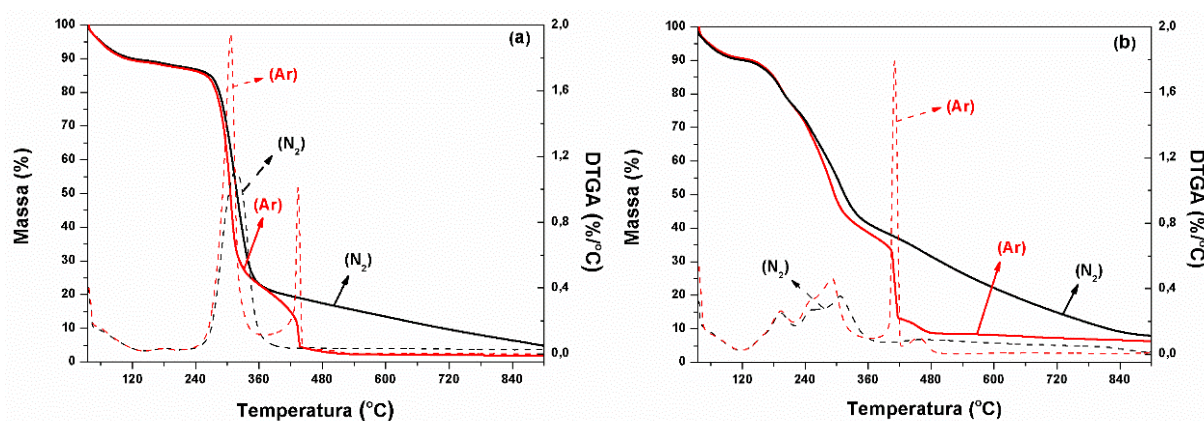


Figura 31. Termogramas TGA (—) e curvas DTGA (-----) em ambas atmosferas do (a) gengibre e da (b) casca de café.

Tabela 6. Parâmetros da análise termogravimétrica dos compostos vegetais.

Composto vegetal	T_{10%}^a (°C)	T_{50%}^b (°C)	T_{deriv.}^c (°C)	Resíduo (%)
Gengibre (N ₂)	120	318	180/330	5
Gengibre (Ar)	108,5	306	180/300/430	2
Casca de café (N ₂)	122	315	200/250/300	8
Casca de café (Ar)	137,5	296	200/250/300/400/450	6

^aTemperatura a 10% de perda de massa da amostra; ^bTemperatura a 50% de perda de massa da amostra; ^cTemperatura dos picos das curvas DTGA.

A partir da Figura 31 e da Tabela 6 é possível verificar dois aspectos importantes. Com a mudança de atmosfera de inerte para oxidante, há uma diminuição na quantidade de resíduo (mais significativa para o gengibre) e um aumento na quantidade de picos presentes no termograma, como já era esperado (HARRIS *et al*, 2008). Em atmosfera oxidante, há uma menor quantidade de resíduo e uma maior quantidade de eventos devido a possibilidade de degradação da matéria inorgânica presente nos compostos vegetais. O gengibre e a casca de café apresentaram estabilidades térmicas semelhantes, apresentando temperaturas similares a 10 e 50% de perda de massa (com exceção da temperatura a 10% de perda de massa em atmosfera de ar sintético, em que a casca de café se mostrou mais estável termicamente). No entanto, a quantidade de resíduo apresentou uma grande diferença, tendo a casca de café apresentado resultados superiores (o triplo em atmosfera oxidante e quase o dobro em atmosfera inerte quando comparado com o gengibre). É importante que a matéria-prima utilizada como fonte de carbono seja capaz de gerar uma certa quantidade de resíduo, para que haja a formação da camada carbonosa protetora (WLADYKA-PRZYBYLAK *et al*, 1999).

A avaliação da degradação dos compostos vegetais foi realizada baseada em dados da literatura. Em primeiro lugar, a perda de massa inicial das amostras é devido a umidade presente nas mesmas (as amostras não foram secas previamente em estufa e mantidas em dessecador). Já os eventos compreendidos entre 200 e 250°C podem ser atribuídos a degradação de alguns compostos orgânicos presentes. Por outro lado, a degradação da celulose ocorre em uma faixa de temperatura entre 280 e 360°C, enquanto que a lignina se decompõe em uma faixa bem ampla de temperatura (entre 140 e 600°C), apresentando um pico ao redor de 360°C (STEFANIDIS *et al*, 2014; EMIRA *et al*, 2012; ROSA *et al*, 2010; BARNETO *et al*, 2009). A partir da análise termogravimétrica, foi possível verificar que o gengibre e a casca de café apresentam compostos orgânicos, lignina e celulose na sua composição.

O gengibre e a casca de café apresentam composições gerais semelhantes, em que a lignina, a celulose e a hemicelulose se destacam. Além disso, a presença destes compostos e possivelmente de outros que apresentam anéis aromáticos e hidroxilas é muito importante, como dito anteriormente, para um bom funcionamento do fenômeno de intumescência (ALONGI *et al*, 2015) e para a estabilidade térmica dos compostos vegetais. A casca de café e o gengibre são muito diferentes em termos de aparência, já que o gengibre é comercializado na forma de um pó fino amarelo (o que facilita a sua homogeneização na tinta) (Figura 32) e a casca de café, mesmo após a moagem, apresenta uma granulometria mais grosseira e dois tons diferentes (um mais marrom e o outro tendendo para o amarelo) (Figura 33).



Figura 32. Imagem fotográfica do gengibre em pó.



Figura 33. Imagem fotográfica da casca de café após a moagem em moinho de facas.

5.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO INTUMESCENTE DAS TINTAS

As amostras RefTPPI, RefFZn, GgbTPP, GgbFZn, CCfTPP e CCfFZn tiveram o seu comportamento intumescente analisado, desde a análise térmica das tintas até a avaliação da camada carbonosa protetora formada durante o ensaio de resistência ao fogo. Estas amostras

se diferem quanto a fonte de carbono utilizada no sistema intumescente (gengibre em pó, casca de café e a própria resina epóxi monocomponente) e quanto a fonte de fósforo (fosfato de zinco e trifenil fosfato). O fosfato de zinco tetra-hidratado é uma fonte de fósforo inorgânica, largamente utilizada como pigmento anticorrosivo e com um percentual de fósforo de 13,52% em massa (valor teórico). Já o trifenil fosfato é um organofosforado, já utilizado em sistemas intumescentes como retardante de chama, e que possui um percentual de fósforo de 9,49% em massa (valor teórico) (menor do que o apresentado pelo fosfato de zinco tetra-hidratado). É importante ressaltar que o ácido bórico é a fonte ácida do sistema intumescente e que a melamina é o agente de expansão.

5.2.1 Análise termogravimétrica dos revestimentos intumescentes

Foi realizada a análise térmica de todas as tintas intumescentes indicadas no início do item 5.2 (pg. 71) deste trabalho. O propósito da realização da análise termogravimétrica das tintas foi verificar se há algum indicativo de compostos termicamente estáveis presentes nas amostras e se uma quantidade razoável de resíduo é formada durante o ensaio, o que é muito importante para o bom funcionamento de um revestimento intumescente (ALONGI *et al*, 2015; BOURBIGOT *et al*, 2013).

Os termogramas e as curvas DTGA de todas as amostras (em atmosfera de ar sintético e em atmosfera de nitrogênio) estão apresentadas na Figura 34. Além disso, os parâmetros obtidos a partir da análise destas curvas estão descritos na Tabela 7. Assim como ocorreu na análise por TGA dos compostos vegetais, houve uma maior quantidade de eventos e menos resíduo foi gerado em atmosfera oxidante do que em atmosfera inerte. Como dito anteriormente, isto ocorre pelo fato de ser possível degradar matéria inorgânica em atmosfera de ar sintético, o que não ocorre em atmosfera de nitrogênio. Em relação aos compostos vegetais, as tintas apresentaram uma quantidade muito maior de resíduo, o que é esperado pela maior quantidade de componentes na amostra. As tintas apresentaram picos em temperaturas elevadas (acima de 530°C), o que é positivo, já que indica a presença de compostos mais termicamente estáveis do que os apresentados nos termogramas dos compostos vegetais. A literatura indica que alguns dos componentes presentes em tintas intumescentes, como o ácido bórico, o trifenil fosfato e o dióxido de titânio são capazes de formar óxidos estáveis, o que aumenta a estabilidade térmica dos revestimentos e a quantidade de resíduo carbonizado (ULLAH *et al*, 2013).

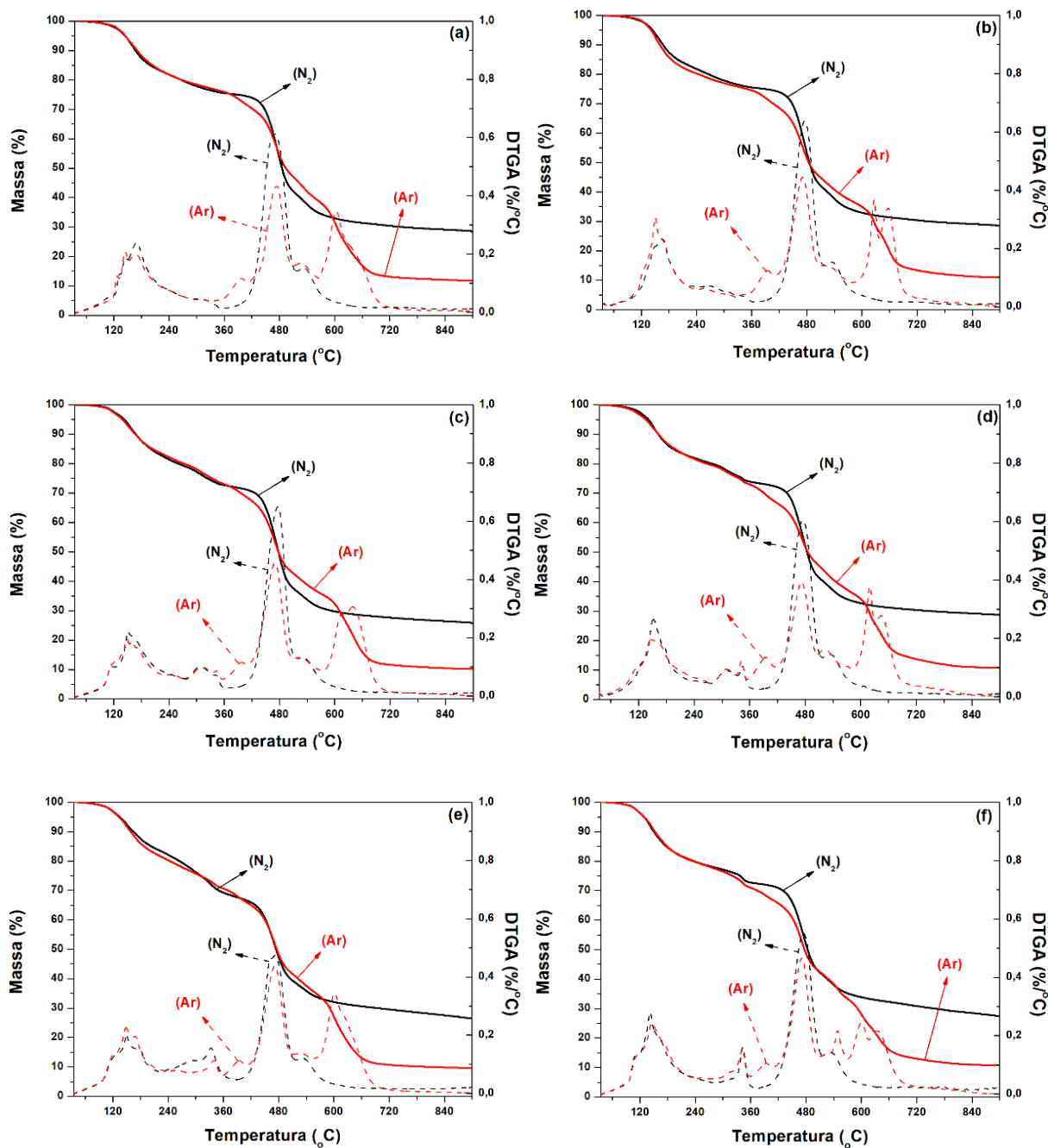


Figura 34. Termogramas TGA (—) e curvas DTGA (-----) em ambas atmosferas das amostras de tinta (a) RefTPPI, (b) RefFZn, (c) GgbTPP, (d) GgbFZn, (e) CCfTPP e (f) CCfFZn.

As temperaturas a 10 e 50% de perda de massa foram semelhantes para todas as amostras de tinta (Tabela 7), o que indica que as tintas analisadas possuem estabilidade térmica similar. Foi feita uma avaliação do comportamento das amostras em termos de degradação através de uma comparação com dados presentes na literatura. O fosfato de zinco (Figuras 34b, 34d e 34f) se degrada em três estágios: o primeiro é a sua desidratação parcial (entre 110 e 180°C), o segundo ocorre na faixa de temperatura de 230 a 260°C e o terceiro

estágio é a sua desidratação eventual (entre 208 e 320°C) (POKORNY *et al*, 2015). Os três estágios, ou eventos, da degradação do fosfato de zinco foram melhor evidenciados nas amostras RefFZn (Figura 34b) e CCfFZn (Figura 34f). Já o trifenil fosfato degrada a uma temperatura ao redor de 243°C (TRIVEDI *et al*, 2015), o que pode ser observado com maior clareza em atmosfera oxidante para todas as amostras contendo trifenil fosfato (RefTPPI, GgbTPP e CCfTPP) (Figuras 34a, 34c e 34e).

Na faixa de temperatura entre 100 e 240°C ocorre a degradação do ácido bórico (JIMENEZ *et al*, 2006b), mas pode ocorrer a formação de ácido metabórico ao redor de 170°C (ULLAH *et al*, 2013). A degradação da melamina ocorre em temperaturas perto de 290°C, enquanto que a degradação da resina epóxi pode estar associada a temperaturas ao redor de 340°C (ULLAH *et al*, 2013; SÁNCHEZ *et al*, 1993). Além disso, há a presença dos picos dos compostos vegetais, que foram analisados no item 5.1 (pg. 67) deste trabalho. Por fim, apareceram eventos em temperaturas acima de 600°C em atmosfera oxidante, o que indica a presença de compostos termicamente estáveis e a possível formação de óxidos que serão devidamente avaliados através da difração de raios-X das cinzas das amostras após o ensaio de resistência do fogo.

Tabela 7. Parâmetros obtidos a partir da análise termogravimétrica das tintas intumescentes.

Amostra	T _{10%} ^a (°C)	T _{50%} ^b (°C)	T _{deriv.} ^c (°C)	Resíduo ^d (%)
RefTPPI (Ar)	171	494	150/230/400/480/530/600	12
RefTPPI (N ₂)	169	478	150/480/550	25
GgbTPP (Ar)	166	478	150/250/300/400/480/530/600	10
GgbTPP (N ₂)	168	478	100/150/300/480/550	26
CCfTPP (Ar)	159	476	150/260/350/400/480/530/600	10
CCfTPP (N ₂)	164	475	150/190/240/330/480/550	26
RefFZn (Ar)	160	484	150/260/390/460/530/630/660	11
RefFZn (N ₂)	167	486	160/270/300/350/475/540	29
GgbFZn (Ar)	163	486	150/310/340/400/475/530/620/650	11
GgbFZn (N ₂)	162	484	150/310/340/475/540	29
CCfFZn (Ar)	153	477	150/250/310/350/400/460/550/600/640	11
CCfFZn (N ₂)	150	484	110/150/350/475/540	27

^aTemperatura a 10% de perda de massa da amostra; ^bTemperatura a 50% de perda de massa da amostra; ^cTemperatura dos picos das curvas DTGA.

5.2.2 Comportamento de proteção contra o fogo

O ensaio de resistência ao fogo das tintas intumescentes foi realizado pelo monitoramento da temperatura do substrato metálico por um termopar posicionado na parte de trás da placa que estava sendo ensaiada (Figura 24). A Figura 35 mostra o comportamento da temperatura ao longo dos 30 min de ensaio da placa de aço sem nenhum tipo de revestimento em comparação às tintas intumescentes, enquanto que a Figura 36 apresenta apenas os perfis relativos às tintas. A proteção proporcionada ao substrato metálico pelo uso de um revestimento intumescente pode ser analisada pela Figura 35. Enquanto a placa sem nenhum tipo de revestimento atingiu temperaturas na ordem de 400°C após apenas um minuto de ensaio, as tintas intumescentes (mesmo as amostras RefTPPI e RefFZn, que têm a própria resina como fonte única de carbono) ao longo de todo o ensaio não chegaram a ultrapassar 200°C. A placa não revestida chegou a atingir temperaturas próximas a 500°C, ocorrendo a flambagem da placa durante o ensaio e o ponto central da mesma (onde a chama do maçarico estava em contato direto) ficou incandescente. Em nenhuma das amostras contendo as tintas houve flambagem ou incandescência na placa. Assim, a capacidade de isolamento térmico do substrato pela formação da camada carbonosa foi evidenciada nas amostras ensaiadas (SORATHIA *et al.*, 1992).

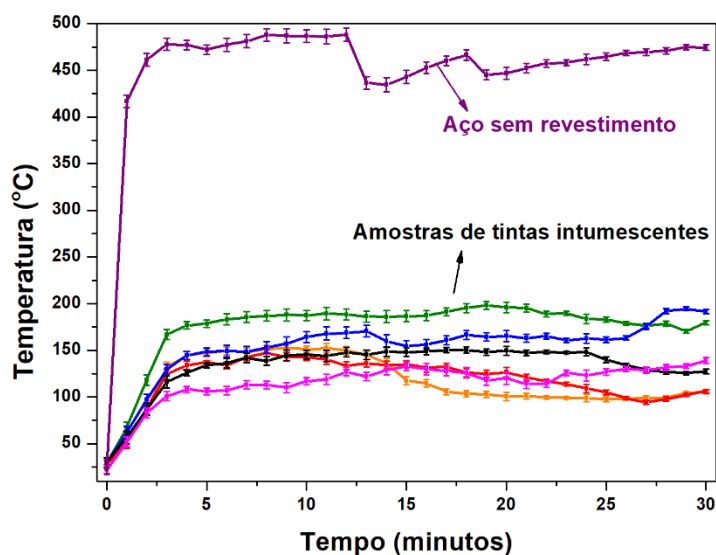


Figura 35. Monitoramento da temperatura do substrato de aço durante o ensaio de resistência ao fogo.

O comportamento das tintas intumescentes pode ser melhor observado e comparado na Figura 36. Em primeiro lugar, o uso dos compostos vegetais (casca de café e gengibre) como

fonte de carbono no sistema intumescente foi eficiente. Comparando as amostras RefTPPI e RefFZn com as suas respectivas tintas com os compostos vegetais, foi evidenciada uma diminuição na temperatura do substrato metálico (de cerca de 50°C no início do ensaio e de aproximadamente 100°C no final do ensaio para as amostras contendo trifenil fosfato). A utilização do gengibre ou da casca de café como fonte de carbono provocou uma queda da temperatura a partir da metade do ensaio, mais evidente na amostra GgbTPP, mas também presente nas amostras GgbFZn e CCfTPP. Este fenômeno não era esperado e é contrário ao comportamento usual de uma tinta intumescente, cuja temperatura tende a estabilizar ou elevar no decorrer do ensaio de resistência ao fogo (DUQUESNE *et al*, 2004). A queda de temperatura iniciou quando os poros formados durante a expansão da camada carbonosa começaram a abrir (eles foram abrindo da região mais externa em direção a região mais interna da camada) e o fenômeno foi acentuado quando houve a abertura de uma cavidade na região central (a chama refletia pela cavidade com uma coloração verde). Provavelmente houve esta queda de temperatura pela possível presença de gases de alta temperatura aprisionados dentro dos poros da camada, que foram liberados com a abertura dos mesmos, e pelo fato de a chama refletir pela cavidade.

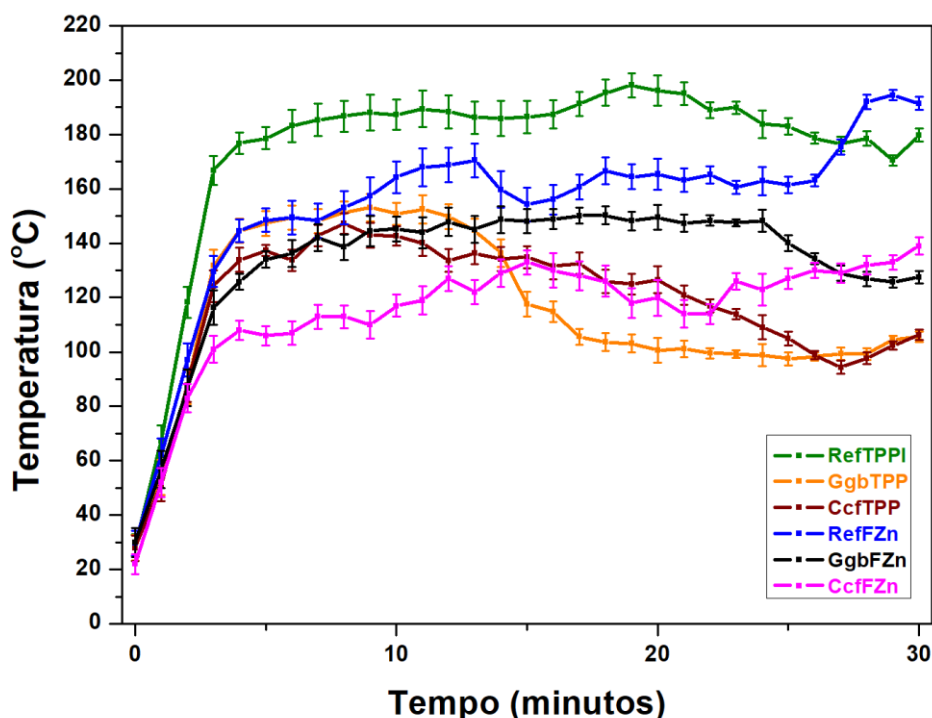


Figura 36. Teste de resistência ao fogo das amostras RefTPPI, RefFZn, GgbTPP, GgbFZn, CCfTPP e CCfFZn.

O perfil de temperatura das tintas RefTPPI e RefFZn apresentou o comportamento esperado, ocorrendo o aumento da temperatura com a abertura dos poros e da cavidade ou a mantendo estável. É importante ressaltar que o fenômeno da queda de temperatura não está relacionado a todos os compostos vegetais, já que estudos utilizando biomassas (caroço de pêssego, serragem de MDP e palha de coco) apresentaram o perfil de temperatura esperado e descrito na literatura (SOUZA *et al*, 2016). Assim, o uso do gengibre e da casca de café se mostrou eficiente como fonte de carbono, ocorrendo uma queda na temperatura do substrato metálico, o que demonstra um melhor isolamento térmico do mesmo em relação ao uso da própria resina epóxi como fonte de carbono (RefTPPI e RefFZn).

A substituição de uma fonte de fósforo (retardante de chama) já consagrada em sistemas intumescentes (TPP) (RAKOTOMALALA *et al*, 2010; WANG *et al*, 2001; GRANZOW, 1978; DUNN *et al*, 2012) por fosfato de zinco se mostrou eficiente para a proteção do aço contra o fogo. O tempo necessário para extinguir completamente a chama ao longo da película/camada carbonosa durante o ensaio foi muito semelhante para as duas fontes de fósforo, como apresentado na Tabela 8. No entanto, a quantidade de fósforo presente no fosfato de zinco (13,52%) é maior do que no trifenil fosfato (9,49%) e ainda é importante enfatizar que a quantidade de fosfato de zinco adicionada na formulação (9,63%) é quase três vezes maior do que a quantidade de trifenil fosfato (3,43%). Em termos de quantidade de fósforo (que é o responsável por extinguir a chama) nas formulações das tintas, as amostras contendo fosfato de zinco apresentam uma quantidade quatro vezes maior (1,30%) do que as amostras contendo trifenil fosfato (0,32%). Estes dados podem indicar que o fósforo proveniente de um composto organofosforado é mais eficiente para extinguir a chama do que o fósforo de uma fonte inorgânica.

Tabela 8. Tempos necessários para extinção completa da chama nas tintas intumescentes.

Amostra	Tempo necessário para a extinguir completamente a chama
RefTPPI	3 min 7 s
GgbTPP	2 min 30 s
CCfTPP	2 min 35 s
RefFZn	3 min 20 s
GgbFZn	2 min 15 s
CCfFZn	3 min 5 s

Em relação às amostras contendo fosfato de zinco, a diferença de temperatura entre a amostra RefFZn e as amostras contendo os compostos vegetais como fonte de carbono (GgbFZn e CCfFZn) foi menor do que nas amostras contendo trifenil fosfato. A única

amostra que apresentou temperaturas superiores em comparação com a sua análoga na série do trifenil fosfato foi a GgbFZn, que apresentou uma queda de temperatura bem menos acentuada (cerca de 25°C) em relação a amostra GgbTPP (cerca de 50°C). As amostras RefFZn e CCfFZn apresentaram temperaturas inferiores as suas análogas na série contendo trifenil fosfato (RefTPPI e CCfTPP), apenas ultrapassando a temperatura delas nos últimos minutos de ensaio.

Na série do trifenil fosfato, a tinta com gengibre (GgbTPP) apresentou o melhor resultado (pela queda de temperatura de 50°C e estabilização em torno de 100°C nos últimos 15 minutos de ensaio), enquanto que a tinta com casca de café (CCfFZn) foi que apresentou o melhor isolamento térmico do substrato na série do fosfato de zinco. Na amostra CCfFZn, a abertura dos poros ocorreu logo no início do ensaio, o que não permitiu a elevação da temperatura a 150°C, mas nos últimos minutos houve um aumento da temperatura (só neste momento a temperatura ficou superior à da amostra GgbFZn). Fazendo uma comparação entre as melhores amostras de cada série (GgbTPP e CCfFZn), a amostra GgbTPP ainda apresenta um resultado melhor, mantendo a temperatura do substrato em torno de 100°C na segunda metade do ensaio.

Imagens obtidas por câmera infravermelho tornaram possível a análise da distribuição de temperatura na parte lateral da camada carbonosa protetora (Figura 37) e na parte de trás do substrato metálico (Figura 38) durante o ensaio de resistência ao fogo. A partir da Figura 37, é possível verificar que houve uma boa expansão da camada carbonosa protetora, inclusive nas amostras sem os compostos vegetais. A formação de uma camada expandida capaz de isolar termicamente o substrato metálico ocorreu pela presença de uma boa quantidade de resíduo, como observado na análise termogravimétrica, o que é fundamental para um bom funcionamento do fenômeno de intumescência (WLADYKA-PRZYBYLAK *et al*, 1999). As imagens laterais na região do infravermelho mostram que a modificação da fonte de carbono e na fonte de fósforo interferem diretamente na expansão da camada, devido a alteração da composição química do sistema. A composição química é um dos três parâmetros que afetam diretamente a formação da camada carbonosa protetora (ALONGI *et al*, 2015).

Analisando a Figura 38, é possível verificar que a região que apresenta a maior temperatura está situada no centro da placa, que é o ponto em que a chama do maçarico entra em contato com a camada expandida. Esta temperatura vai diminuindo de forma gradual (com regiões circulares) conforme se afasta desta região central, como pode ser visualizado na amostra sem nenhum tipo de revestimento (Figura 38g). No caso das amostras que foram

revestidas com as tintas intumescentes, não há essa distribuição de temperatura gradual bem definida. Em termos de temperatura, a região central do aço não revestido atinge temperaturas na ordem de 650°C. É importante ressaltar que temperaturas nesta ordem já comprometem a estrutura e propriedades do aço (DAI *et al*, 2009; NØRGAARD *et al*, 2013). As amostras contendo compostos vegetais apresentaram temperaturas na região central na faixa de 130 a 150°C, enquanto que as amostras RefTPPI (Figura 38a) e RefFZn (Figura 38b) atingiram temperaturas na ordem de 180-190°C. Estes valores estão condizentes com os obtidos com o termopar (Figura 36).

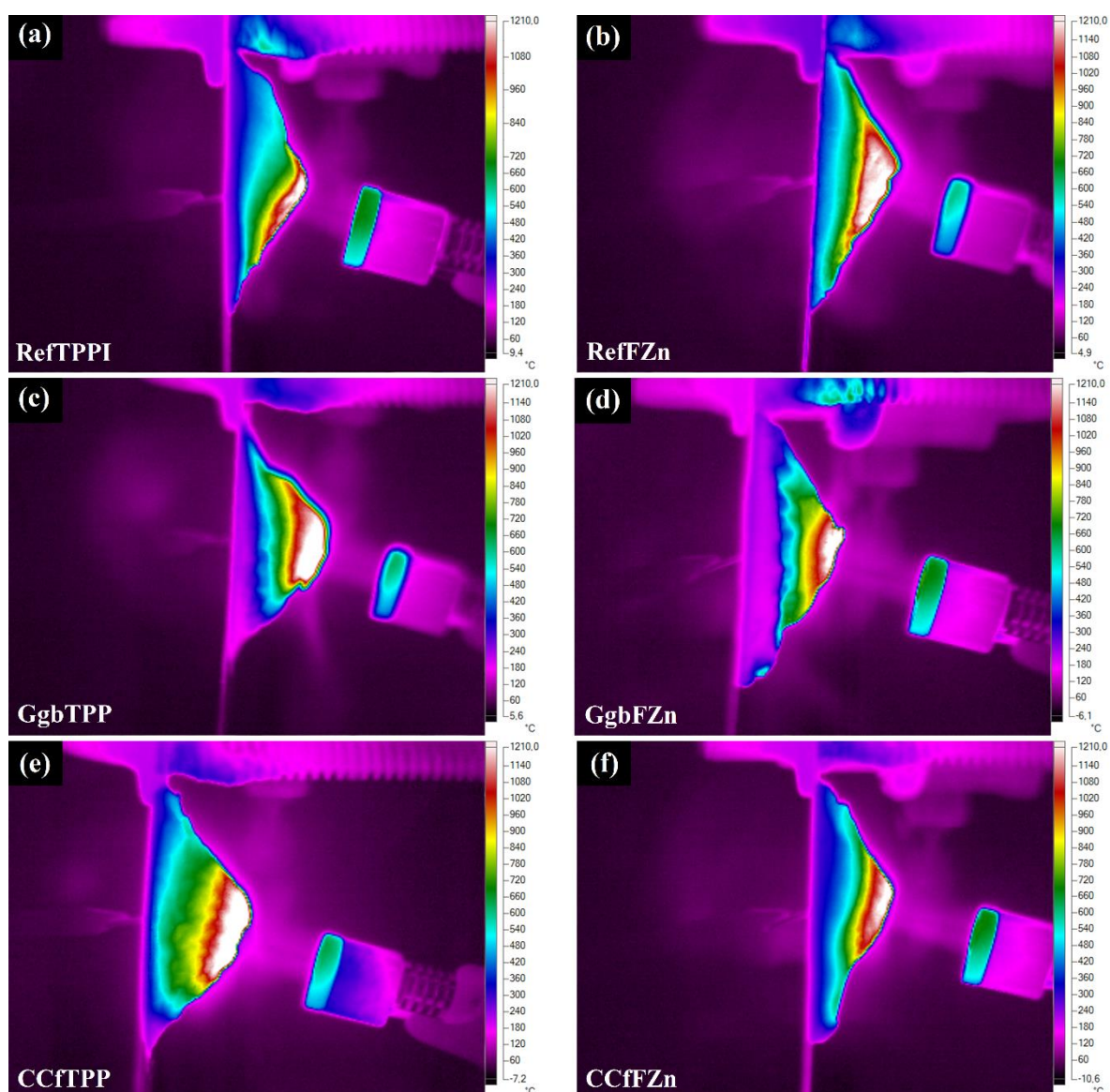


Figura 37. Imagens na região do infravermelho da distribuição de temperatura ao longo da camada carbonosa protetora das amostras (a) RefTPPI, (b) RefFZn, (c) GgbTPP, (d) GgbFZn, (e) CCfTPP e (f) CCfFZn.

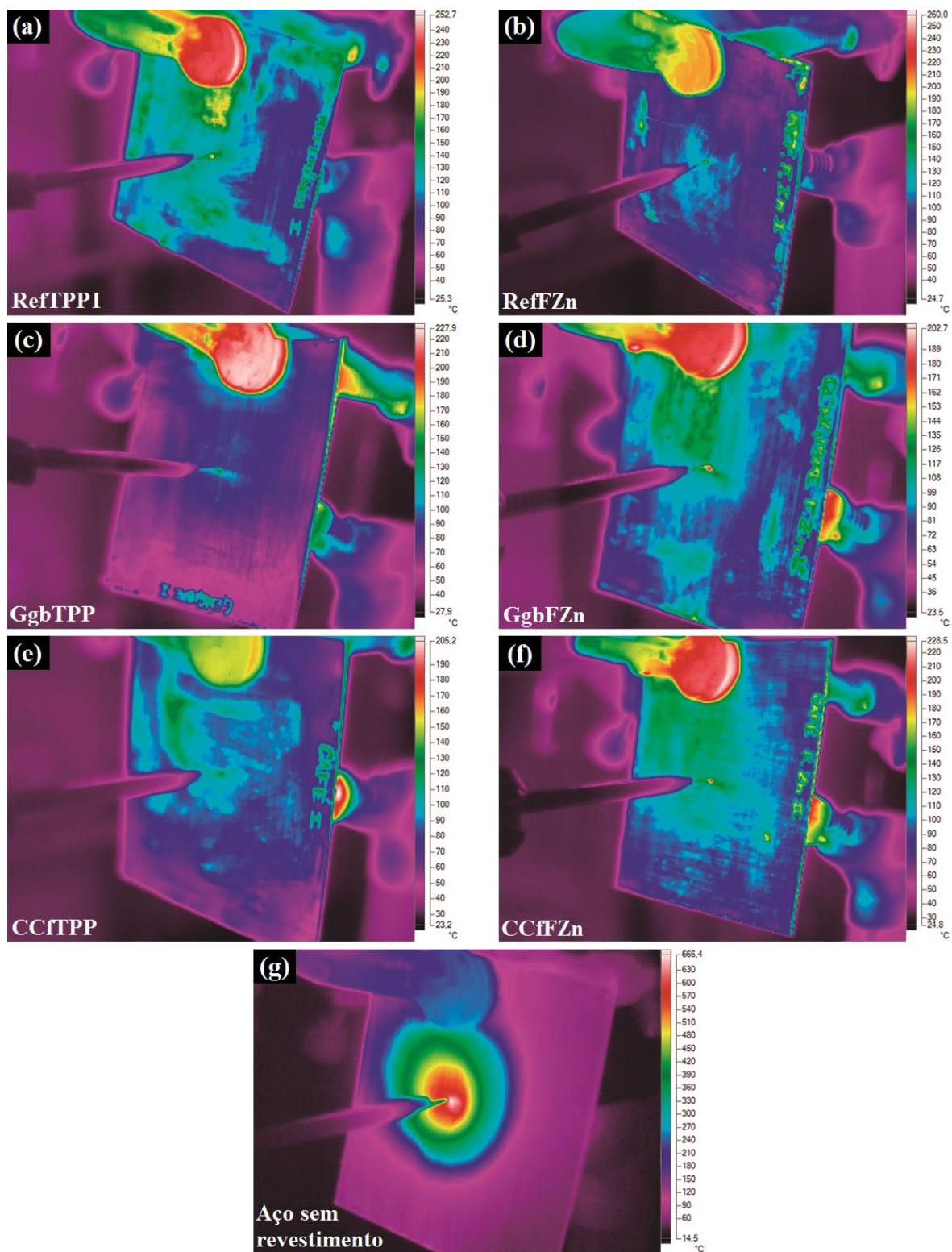


Figura 38. Imagens na região do infravermelho da distribuição de temperatura na parte de trás do substrato de aço das amostras (a) RefTPPI, (b) RefFZn, (c) GgbTPP, (d) GgbFZn, (e) CCfTPP, (f) CCfZn e (g) aço não revestido.

5.2.3 Morfologia e Espessura da camada carbonosa protetora

O ensaio de resistência ao fogo mostrou que o sistema intumescente adotado na formulação das tintas foi eficiente para o isolamento térmico do substrato de aço e que a camada expandida foi formada quando o revestimento foi posto em contato com uma fonte de calor (no caso, a chama do maçarico). A Figura 39 ilustra esta expansão que ocorre, que pode ser melhor observada na comparação realizada no item 5.6 (pg. 112).

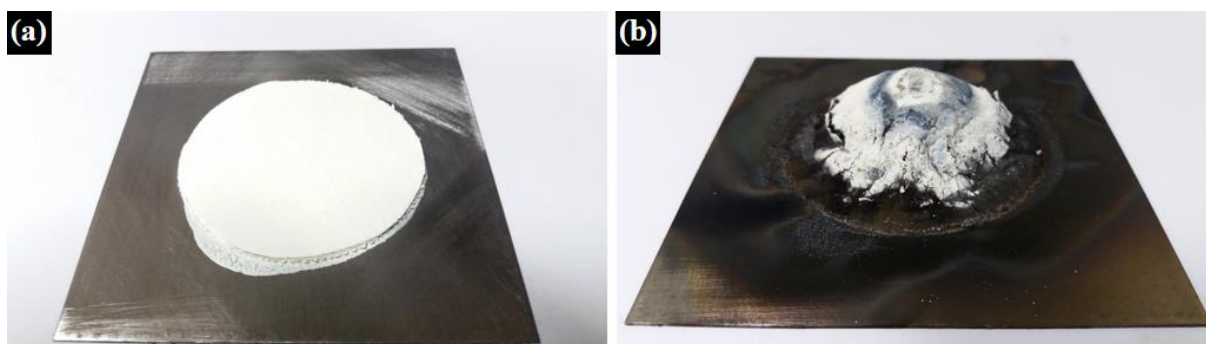


Figura 39. Imagens fotográficas de um corpo de prova com a tinta intumescente (a) antes e (b) após o teste de resistência ao fogo.

A formação da camada carbonosa protetora ocorre durante a expansão da tinta intumescente (ALONGI *et al*, 2015). Uma das metodologias adotadas para a análise da morfologia da camada carbonosa formada foi a microscopia óptica. As micrografias das camadas formadas pelas amostras RefTPPI, RefFZn, GgbTPP, GgbFZn, CCfTPP e CCfFZn estão apresentadas na Figura 40. Para que a tinta intumescente funcione bem na proteção contra o fogo, é necessária a formação de uma camada carbonosa porosa (WLADYKA-PRZYBYLAK *et al*, 1999). Em todas as micrografias a formação desta camada porosa pode ser observada.

As micrografias indicam que houve abertura dos poros em todas as amostras ensaiadas, o que é favorável para as amostras contendo compostos vegetais como fonte de carbono, já que ocorre a queda da temperatura do substrato quando este fenômeno acontece. O aspecto das camadas carbonosas é diferente quando a fonte de fósforo é alterada. As amostras da série do trifetil fosfato apresentaram uma camada mais coesa visualmente e em tons mais brancos após a queima, enquanto que as amostras da série do fosfato de zinco apresentavam menor coesão e a coloração majoritária após a queima era em tons metalizados

de cinza claro. As áreas claras das camadas carbonosas podem indicar a formação de óxidos, que será verificada pelo ensaio de difração de raios-X.

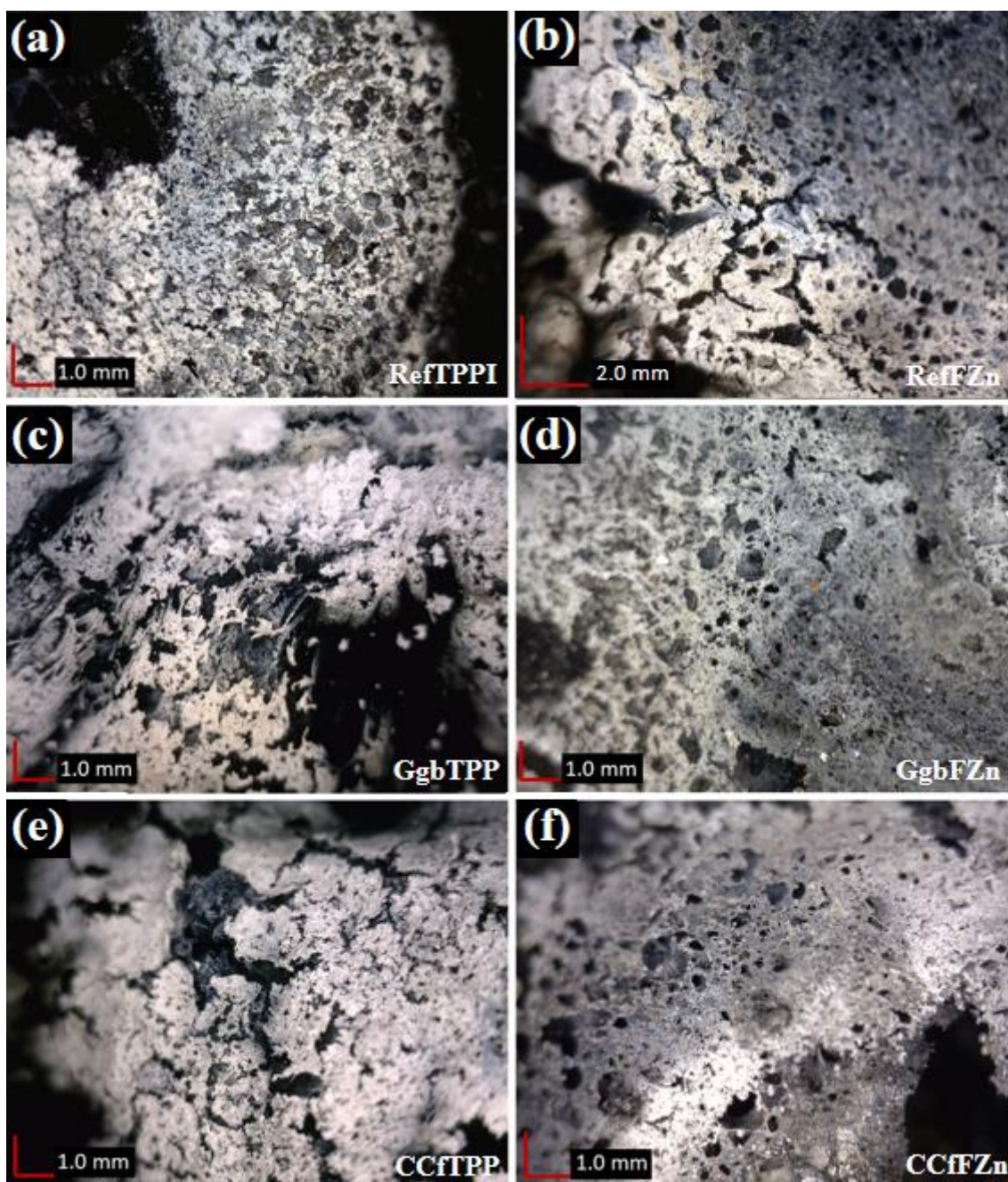


Figura 40. Micrografias obtidas por MO das camadas carbonosas protetoras formadas durante o ensaio de resistência ao fogo das amostras (a) RefTPPI, (b) RefFZn, (c) GgbTPP, (d) GgbFZn, (e) CCfTPP e (f) CCfFZn.

A fim de complementar a análise morfológica das camadas expandidas, foi feita a avaliação do topo e do corte transversal das mesmas com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 41 apresenta as micrografias de topo e do corte transversal das camadas expandidas das amostras da série do trifetil fosfato (RefTPPI, GgbTPP e CCfTPP),

enquanto que a Figura 42 mostra as micrografias da série do fosfato de zinco (RefFZn, GgbFZn, CCfFZn). Foi possível realizar uma análise mais minuciosa da camada através do MEV, que mostra em maiores detalhes a estrutura porosa da camada carbonosa e os poros de diferentes tamanhos que são formados durante o processo de expansão.

A textura e a estrutura da camada expandida sofre uma grande modificação com a alteração da fonte de fósforo. Com a presença do trifetil fosfato, a camada fica com um aspecto mais coeso e, principalmente na amostra CCfTPP (Figura 41c a esquerda), é possível observar que a camada é formada por diversas lâminas, indicadas com uma flecha vermelha. Já com a presença do fosfato de zinco, a camada carbonosa não aparenta ser muito coesa e há uma texturização nas amostras contendo compostos vegetais, havendo diferença entre eles.

A Figura 43 mostra a camada carbonosa das amostras GgbFZn e CCfFZn com um maior aumento e uma maior tensão de aceleração do feixe. As camadas formadas por ambas são constituídas de pequenas esferas, que não foram observadas por microscopia óptica. A forma com que elas se arranjam para a formação da camada e o tamanho das esferas é diferente para cada um dos compostos vegetais. A camada da amostra CCfFZn é formada por esferas de diferentes tamanhos e apresenta esferas maiores, além disso elas parecem estar mais espaçadas ao longo da camada expandida. Já a camada da amostra GgbFZn parece ser formada por um aglomerado de esferas pequenas unidas e há a presença de grandes vazios ao longo da camada carbonosa. No entanto, a amostra RefFZn não apresentou esta estrutura com esferas, mesmo a um aumento de 1000 vezes (Figura 44), mas há a possibilidade de as esferas serem menores do que as da amostra GgbFZn. O fato da camada carbonosa protetora formada pelas amostras GgbFZn e CCfFZn serem formadas por esferas, pode explicar o fato delas serem menos coesas e, qualitativamente, apresentarem uma menor resistência ao toque.

As espessuras das camadas carbonosas formadas foram medidas para que fosse possível verificar o quanto elas haviam expandido (a película de tinta seca aplicada nos corpos de prova era de 1,5 mm). A Tabela 9 apresenta os valores das expansões das camadas carbonosas de cada uma das amostras após o teste de resistência ao fogo. A amostra GgbTPP foi a que apresentou a maior expansão da tinta intumescente e foi, também, a que apresentou os melhores resultados de resistência ao fogo. A expansão da camada tem grande influência no bom funcionamento do sistema intumescente, mas não é o único parâmetro relevante para proporcionar um bom isolamento térmico do substrato (ALONGI *et al.*, 2015).

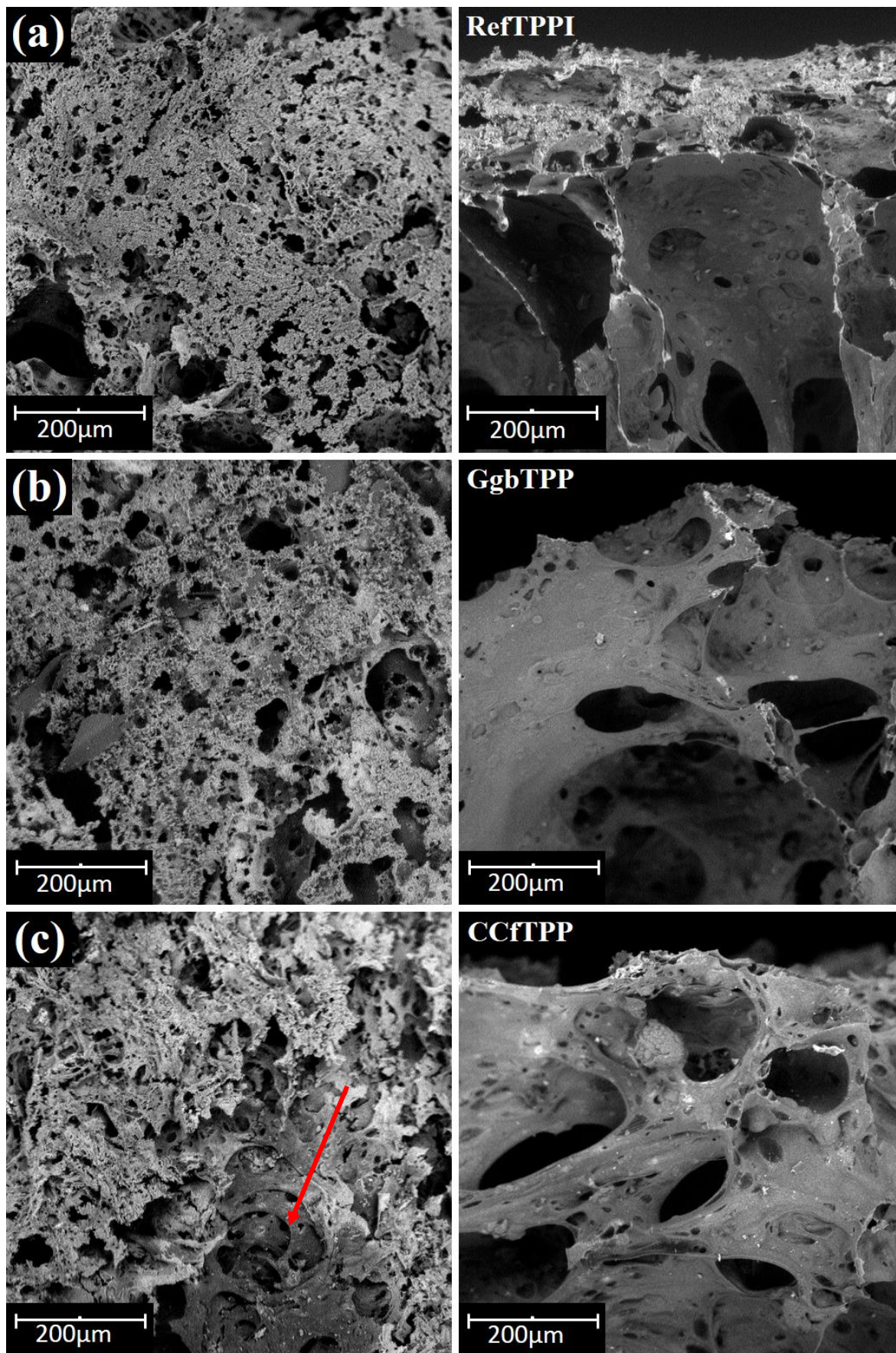


Figura 41. Micrografias obtidas por MEV do topo (esquerda) e do corte transversal (direita) das camadas carbonosas formadas pelas amostras (a) RefTPPI, (b) GgbTPP e (c) CCfTPP.

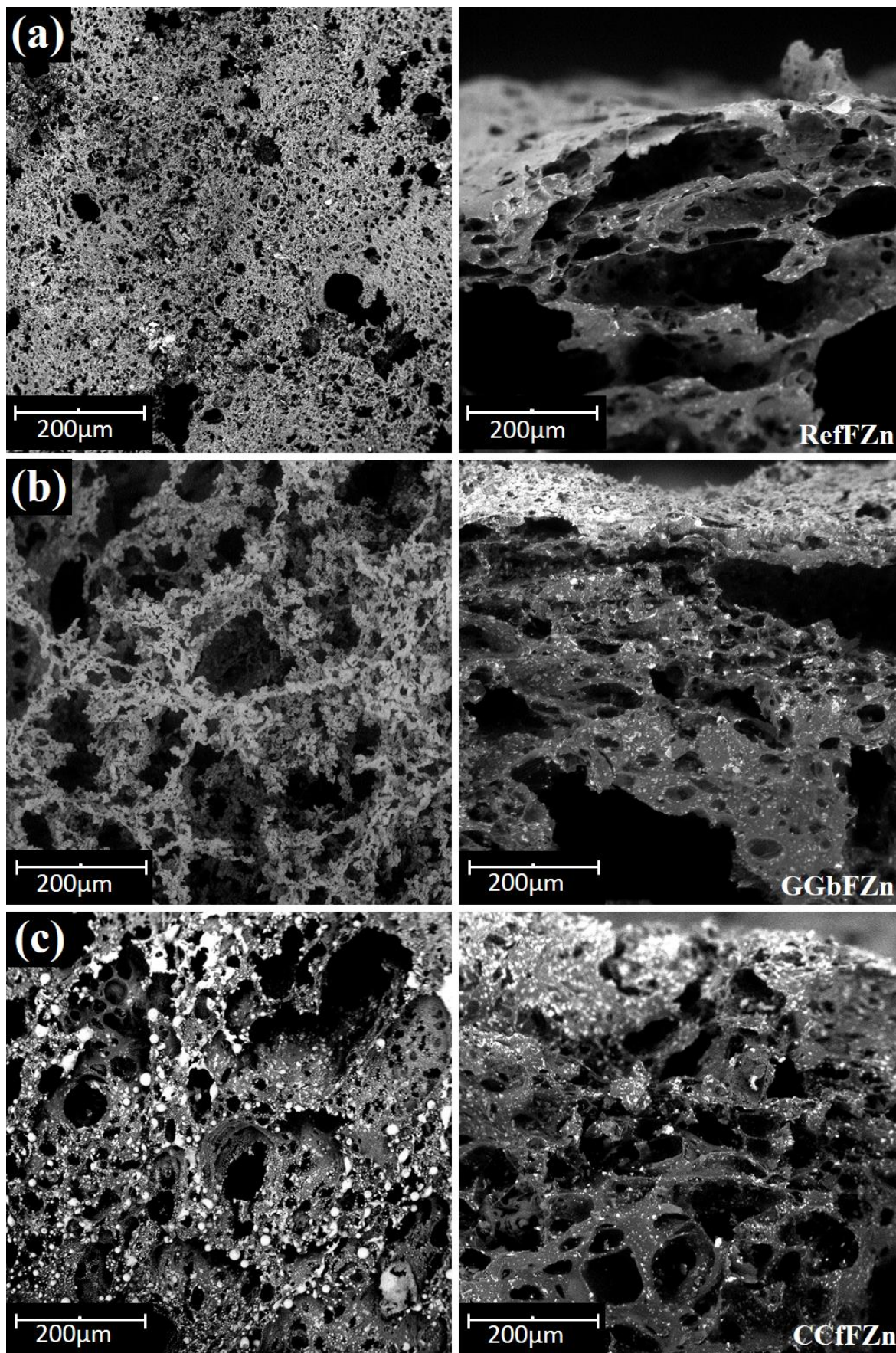


Figura 42. Micrografias obtidas por MEV do topo (esquerda) e do corte transversal (direita) das camadas carbonosas formadas pelas amostras (a) RefFZn, (b) GgbFZn e (c) CCfFZn.

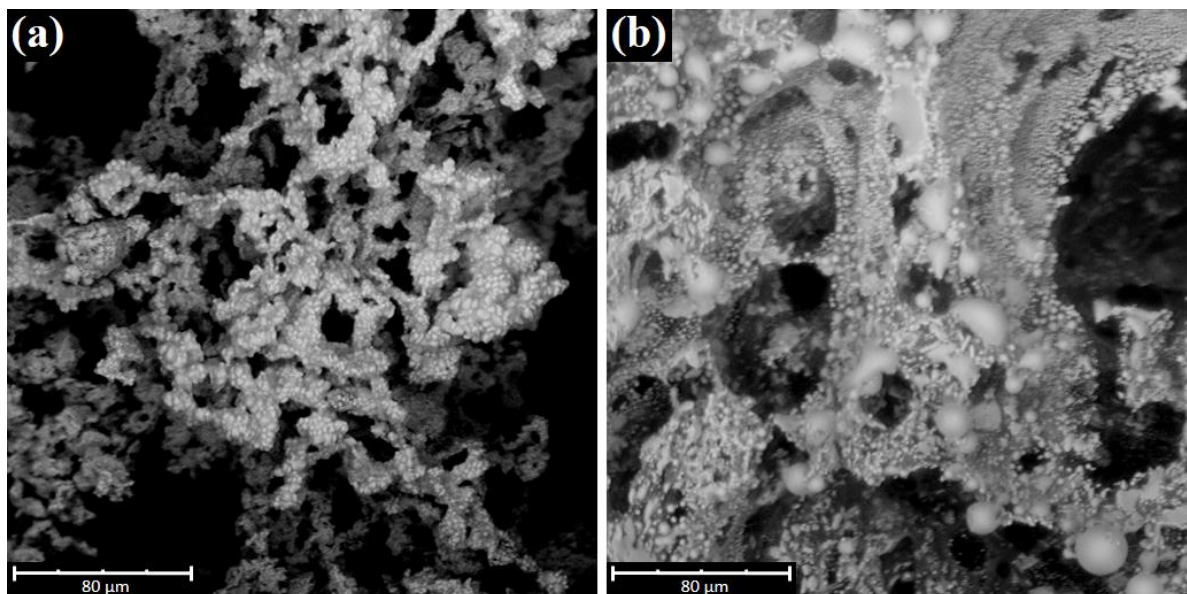


Figura 43. Micrografias obtidas por MEV do topo da camada carbonosa protetora das amostras (a) GgbFZn e (b) CCfZn, ilustrando as esferas que formam a camada (tensão de aceleração de 15 kV).

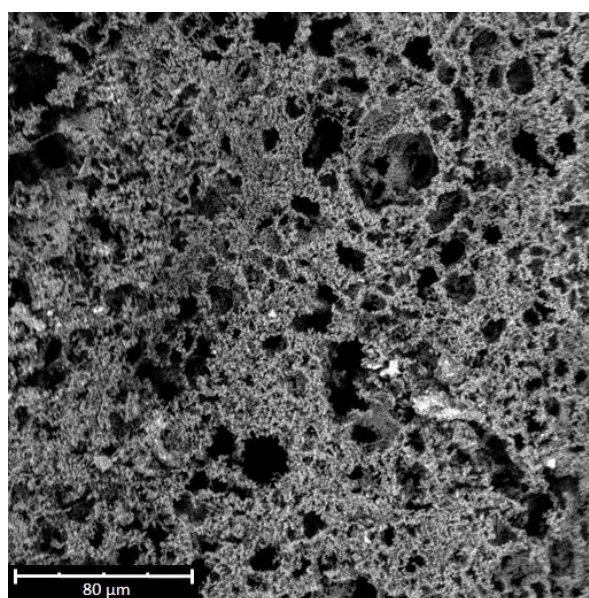


Figura 44. Micrografia obtida por MEV do topo da camada carbonosa protetora da amostra RefFZn (tensão de aceleração de 5 kV).

Tabela 9. Medida da expansão da camada carbonosa formada durante o teste de resistência ao fogo.

Amostra	Altura (cm)	Expansão ^a (%)
<i>RefTPPI</i>	2,20	1470
<i>RefFZn</i>	2,10	1400
<i>GgbTTP</i>	2,50	1670
<i>GgbFZn</i>	2,20	1470
<i>CCfTTP</i>	2,45	1640
<i>CCfFZn</i>	1,90	1270

^a Medida da expansão da camada carbonosa a partir da relação com a espessura inicial (1,5 mm).

5.2.4 Análise das cinzas formadas após o ensaio de resistência ao fogo

A análise de difração de raios-X foi utilizada para avaliar a composição da camada carbonosa protetora (formada no ensaio de resistência ao fogo). O ensaio foi realizado nas amostras que fazem parte da série do trifetil fosfato (RefTPPI, GgbTPP e CCfTPP) e da série do fosfato de zinco (RefFZn, GgbFZn e CCfFZn). Os difratogramas, quando comparados dentro de cada uma das séries (TPP e fosfato de zinco), são muito semelhantes, mas há uma grande diferença quando os padrões de DRX obtidos nas séries são comparados entre si. A Figura 45 mostra os difratogramas das cinzas formadas durante o ensaio de resistência ao fogo das amostras da série do trifetil fosfato, enquanto que a Figura 46 apresenta os difratogramas correspondentes a série do fosfato de zinco. Os ângulos referentes aos picos e os respectivos planos dos compostos identificados para as amostras estão presentes na Tabela 10 (para a série do trifetil fosfato) e na Tabela 11 (para a série do fosfato de zinco).

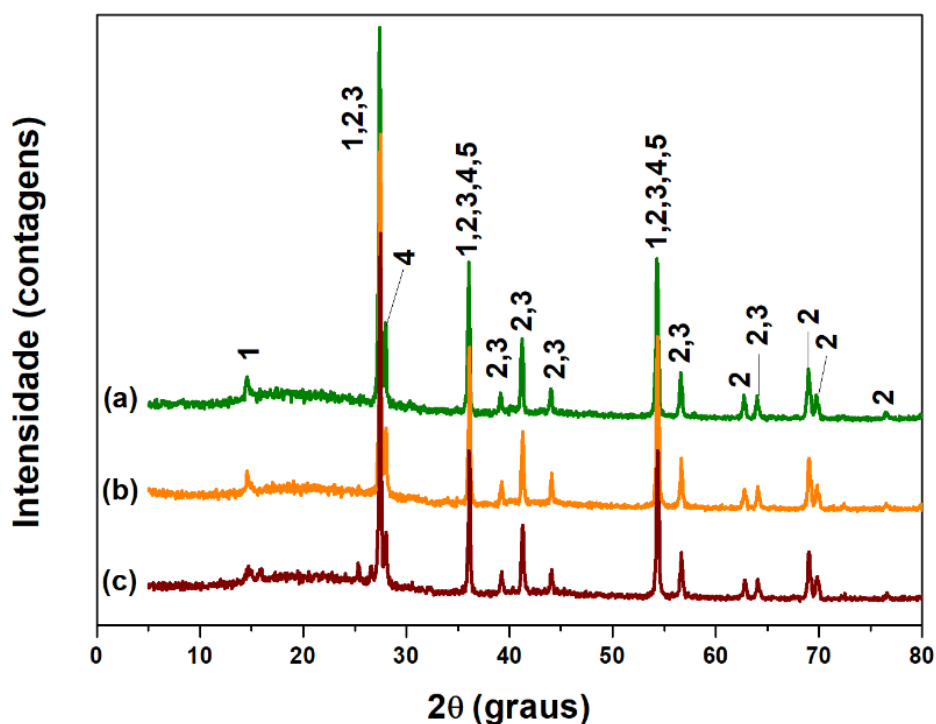


Figura 45. Difratogramas obtidos por DRX das amostras (a) RefTPPI, (b) GgbTPP e (c) CCfTPP. Os picos estão identificados como (1) óxido de boro, (2) dióxido de titânio, (3) pirofosfato de titânio, (4) ácido bórico e (5) fosfato de boro.

As amostras da série do trifetil fosfato (Figura 45 e Tabela 10) apresentaram 14 picos no difratograma quando foi feita a sua análise no software X'Pert Highscore. A análise

indicou a presença de cinco compostos nas cinzas das amostras RefTPPI, GgbTPP e CCfTPP: dióxido de titânio, ácido bórico, óxido de boro, pirofosfato de titânio e fosfato de boro. Os dois primeiros já faziam parte da composição original das tintas (Tabela 4) e é importante ressaltar que a presença de ácido bórico indica que a tinta ainda não havia sido completamente consumida, o que mostra a possibilidade de o revestimento ter a capacidade de suportar o contato com a chama por um período maior do que 30 min (tempo do ensaio de resistência ao fogo). A presença do mineral Sassolita, ou seja, do ácido bórico é importante em tintas para elevar a viscosidade do sistema (ULLAH *et al*, 2013). Estudos indicam que a presença de óxido de boro e de fosfato de boro na camada carbonosa protetora melhora as suas propriedades de estabilidade térmica (ULLAH *et al*, 2013). A presença de pirofosfato de titânio já foi evidenciada em tintas intumescentes formuladas com dióxido de titânio como pigmento e polifosfato de amônio como fonte ácida (SÁNCHEZ *et al*, 1993).

Tabela 10. Picos do difratograma da série do trifetil fosfato com os seus respectivos ângulos e planos dos compostos identificados.

Ângulo 2 θ do pico	Plano Dióxido de titânio	Plano Ácido bórico	Plano Pirofosfato de titânio	Plano Óxido de boro	Plano Fosfato de boro
14,55	-	-	-	*	-
27,41	(110)	-	(721)	(310)	-
27,98	-	(002)	-	-	-
36,06	(101)	(-202)	(931)	(400)	(110)
39,15	(200)	-	(951)	-	-
41,23	(110)	-	(690)	-	-
44,06	(210)	-	(972)	-	-
54,29	(211)	(-140)	(1400)	(442)	(202)
56,60	(220)	-	(1433)	-	-
62,69	(002)	-	-	-	-
63,99	(310)	-	(1532)	-	-
68,95	(301)	-	-	-	-
69,76	(112)	-	-	-	-
76,53	(202)	-	-	-	-

* Na ficha presente no software X'Pert Higscore não constava o plano correspondente ao pico neste respectivo ângulo.

As amostras referentes à série do fosfato de zinco (Figura 46 e Tabela 11) apresentaram uma quantidade de picos muito superior à série do trifetil fosfato. Cerca de 29 picos foram identificadas no difratograma com o auxílio do software. Os seguintes compostos foram indicados como componentes das cinzas das amostras RefFZn, GgbFZn e CCfFZn: fosfato de zinco, fosfato de boro, borato de zinco, hidróxido de boro e amida de óxido de

fósforo. Neste caso, apenas o fosfato de zinco já fazia parte da formulação das tintas. Como dito anteriormente na série do TPP, o fosfato de boro, que também foi identificado através dos picos nesta série, aumenta a estabilidade térmica da camada carbonosa formada (ULLAH *et al.*, 2013). O fosfato de zinco utilizado para o preparo das amostras possuía uma certa quantidade de impurezas contendo compostos com nitrogênio, o que pode ter favorecido a formação da amida de óxido de fósforo.

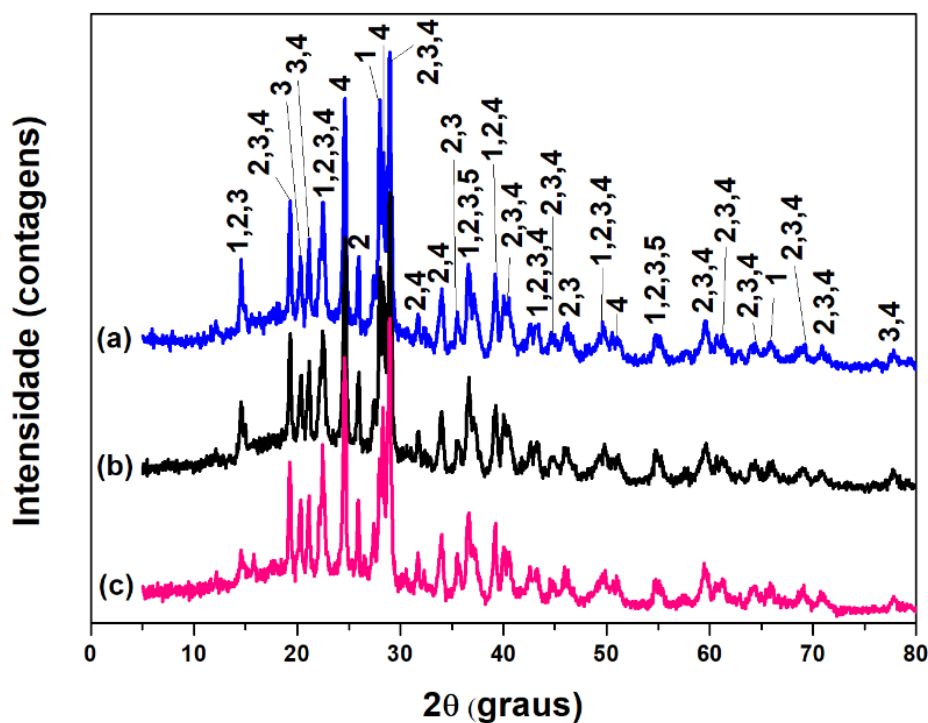


Figura 46. Difratogramas obtidos por DRX das amostras (a) RefFZn, (b) GgbFZn e (c) CCfFZn. Os picos estão identificados como (1) borato de zinco, (2) hidróxido de boro, (3) amida de óxido de fósforo, (4) fosfato de zinco e (5) fosfato de boro.

Os resultados obtidos por DRX das cinzas foi consistente com a análise termogravimétrica das tintas, que já indicava a presença de compostos termicamente estáveis. Além disso, a grande quantidade de resíduo encontrada no TGA provavelmente ocorre pela presença de óxidos e destes compostos estáveis termicamente. Por fim, houve uma grande variação em relação aos compostos encontrados nas cinzas quando a fonte de fósforo foi alterada.

Tabela 11. Picos do difratograma da série do fosfato de zinco com os seus respectivos ângulos e planos dos compostos identificados.

Ângulo 2θ do pico	Plano Fosfato de zinco	Plano Fosfato de boro	Plano Borato de zinco	Plano Hidróxido de boro	Plano Amida de óxido de fósforo
14,58	-	-	(110)	(-110)	(110)
19,33	(110)	-	-	(-111)	(011)
20,30	-	-	-	-	(020)
21,14	(111)	-	-	-	(200)
22,49	(-202)	-	(200)	(011)	(111)
24,62	(-113)	-	-	-	-
25,94	-	-	-	(-210)	-
28,00	-	-	(211)	-	-
28,34	(202)	-	-	-	-
28,98	(-204)	-	-	(1-21)	(121)
31,73	(020)	-	-	(-221)	-
33,98	(-115)	-	-	(1-12)	-
35,54	-	-	-	(021)	(-112)
36,54	-	(110)	(310)	(-202)	(-311)
39,23	(115)	-	(222)	(-130)	-
40,29	(-314)	-	-	(-310)	(-231)
43,23	(-224)	-	(321)	(2-12)	(400)
44,74	(116)	-	-	(-301)	(330)
45,85	-	-	-	(-1-13)	(032)
49,59	(026)	-	(411)	(2-32)	(-322)
51,04	(-317)	-	-	-	-
54,95	(-134)	(202)	(332)	-	(051)
59,55	(-408)	-	-	(4-31)	(242)
61,12	(510)	-	-	(-440)	(440)
64,20	(332)	-	-	(0-42)	(-351)
65,96	-	-	(521)	-	-
68,94	(406)	-	-	(222)	(-611)
70,88	(228)	-	-	(-511)	(261)
77,87	(-608)	-	-	-	(-452)

5.3 AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS INTUMESCENTES

A análise eletroquímica das amostras foi dividida em três partes. Em primeiro lugar, foi avaliada a influência de cada um dos componentes do sistema intumescente no comportamento eletroquímico da tinta intumescente. Em seguida, foi realizada uma comparação entre as amostras contendo fosfato de zinco e as contendo trifetil fosfato em termos de proteção do aço contra a corrosão. Por fim, amostras de tintas intumescentes com

gingibre (composto vegetal que apresentou os melhores resultados) e com diferentes fontes de fósforo (TPP e fosfato de zinco) foram analisadas mais detalhadamente (não só pelos ensaios de EIE, mas também por ensaios de imersão em solução salina). O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado por um período de imersão de 28 dias em NaCl 3,5% (m/v) e a maioria das curvas apresentadas corresponde a medida do 28º dia de imersão. A amostra CCfTPP foi a única que só foi avaliada até o 21º dia, devido ao seu resultado pouco satisfatório.

5.3.1 Análise dos componentes do sistema intumescente

A determinação do comportamento eletroquímico da tinta intumescente é muito importante para o desenvolvimento de uma tinta bifuncional, que possua propriedades contra a corrosão. Em primeiro lugar, foi realizada a análise da influência de cada um dos componentes do sistema intumescente no comportamento eletroquímico da tinta. A Figura 47 mostra os diagramas de Nyquist das amostras BrancoAB, BrancoMel, BrancoTPP, Branco, BrancoFF e BrancoFZn e a Tabela 12 os valores aproximados das suas resistências a polarização. Em todas estas amostras, os compostos vegetais não estão presentes para que o seu efeito não influenciasse no estudo de cada um dos componentes do sistema intumescente.

A formação de pelo menos um semicírculo no Diagrama de Nyquist foi observada em todas as amostras analisadas. O semicírculo, por sua vez, é a representação gráfica de um circuito que possui um resistor em paralelo com um capacitor. Além disso, o diâmetro do semicírculo formado corresponde à resistência de polarização do sistema, ou seja, à resistência a transferência de carga. Logo, quanto maior é o diâmetro do semicírculo, maior é a resistência a transferência de carga e, portanto, menor é a taxa de corrosão do sistema (RIBEIRO *et al*, 2014). Cada semicírculo presente no sistema é uma diferente contribuição de condutividade elétrica e corresponde a uma constante de tempo. É importante que haja simetria no semicírculo formado, já que quanto mais simétrico, mais próximo o sistema é do ideal e maior é a proteção que o filme polimérico (revestimento) proporciona ao substrato (RIBEIRO *et al*, 2014; BARSOUKOV *et al*, 2005). A resistência de polarização (R_p) é representada pelo valor obtido pela extrapolação do arco capacitivo (extrapolação do lado direito da curva de Nyquist).

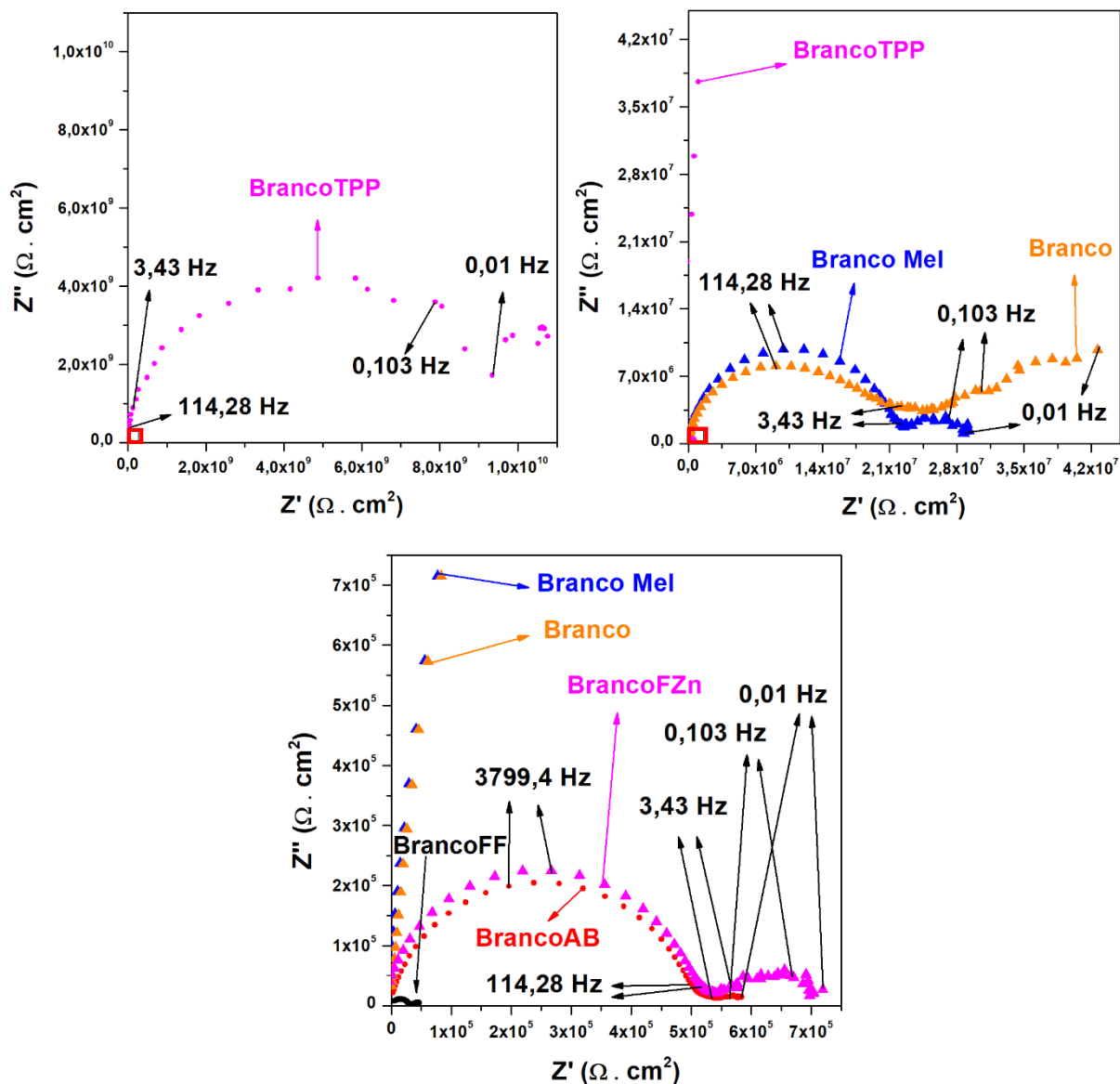


Figura 47. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com as amostras BrancoAB, BrancoMel, Branco, BrancoFF, BrancoFZn e BrancoTPP após imersão em NaCl 3,5% por 28 dias a temperatura ambiente. A região marcada com um quadrado é a região aproximada na imagem seguinte.

Tabela 12. Resistências a polarização das amostras BrancoTPP, BrancoMel, Branco, BrancoFZn, BrancoAB e BrancoFF.

Amostra	Resistência à polarização aproximada ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
<i>BrancoTPP</i>	$1,0 \times 10^{10}$
<i>BrancoMel</i>	$3,0 \times 10^7$
<i>Branco</i>	$4,2 \times 10^7$
<i>BrancoFZn</i>	$7,0 \times 10^5$
<i>BrancoAB</i>	$6,0 \times 10^5$
<i>BrancoFF</i>	$5,0 \times 10^4$

A partir dos diagramas de Nyquist (Figura 47), é possível perceber que todas as amostras apresentam a formação ou tendência a formação de um segundo semicírculo. No entanto, a amostra Branco apresenta uma reta na região de baixas frequências, o que pode indicar uma transferência de massa (impedância difusional). A impedância de Warburg está associada a fenômenos difusionais na interface metal/solução, mas ela é caracterizada por um ângulo de fase de -45° (RIBEIRO *et al*, 2014; BARSOUKOV *et al*, 2005). Além disso, há uma diferença na relação de diâmetros dos semicírculos, o que está diretamente relacionado com a diferença de aderência e de estabilidade da camada formada entre a película e o substrato. Esta camada pode ser de produtos de corrosão do substrato ou alguma camada protetiva formada por algum componente com propriedades anticorrosivas (BARSOUKOV *et al*, 2005).

A amostra BrancoTPP apresentou o melhor desempenho dentre as amostras (já que a sua resistência à polarização foi a maior, na ordem de $\sim 10 \text{ G}\Omega\cdot\text{cm}^2$), enquanto que a amostra BrancoFF apresentou uma das menores resistências a transferência de carga (com a resistência de polarização de aproximadamente $50 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Este resultado indica que o trifenil fosfato aplicado em tintas atua na proteção contra a corrosão do aço, devido ao fato de a tinta que só possuía este componente (além da resina epóxi e do dióxido de titânio) ter apresentado a maior resistência à polarização. Ao retirar o TPP da formulação (BrancoFF), houve uma diminuição significativa da resistência a transferência de carga, o que indica que o desempenho contra a corrosão da tinta piorou, sendo um dos piores dentre as amostras. O início da formação de um segundo semicírculo para a amostra BrancoTPP pode indicar que houve a formação de uma camada auto-organizada de trifenil fosfato na superfície do aço (GUO *et al*, 2007; GUO *et al*, 2006). Outro fator que pode ter contribuído é o fato do TPP ser muito insolúvel em água, o que pode ter melhorado as propriedades de barreira da película (FAZENDA, 1995b).

A partir da Figura 47, é possível verificar que a presença de melamina (BrancoMel) e ácido bórico (BrancoAB) diminuem a resistência à polarização do sistema ($\sim 30 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para o BrancoMel e $\sim 0,6 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para o BrancoAB) em relação a amostra BrancoTPP. Assim, mesmo com a presença de trifenil fosfato na composição, o desempenho anticorrosivo da tinta piora. É evidente, pelas medidas de EIE, que o ácido bórico é mais prejudicial ao comportamento eletroquímico da tinta para a proteção contra a corrosão do que a melamina. É possível fazer esta relação pelo menor diâmetro do semicírculo da amostra BrancoAB em comparação com o da amostra BrancoMel. Estes componentes diminuem a resistência à polarização das tintas possivelmente pela sua solubilidade em água. É importante ressaltar

que a resistência a transferência de carga da amostra Branco foi diminuindo ao longo dos 28 dias de ensaio, mas de forma gradual. Provavelmente devido ao seu baixo PVC e ao fato de o dióxido de titânio ser muito insolúvel em água, não ocorreu a falha completa da propriedade de barreira do aço AISI 1010 revestido com a amostra Branco (penetração completa da solução salina) até o 28º dia de imersão.

Os diagramas de Nyquist das amostras RefTPPII, GgbTPP e CCfTPP estão apresentados na Figura 48 e as respectivas resistências à polarização das amostras estão presentes na Tabela 13. É importante ressaltar que o diagrama referente a amostra CCfTPP está separado, pelo fato desta amostra ter ficado imersa por um período total de 21 dias, enquanto que as outras amostras ficaram imersas em NaCl 3,5% (m/v) por 28 dias. Em relação aos compostos vegetais (que atuam como fonte de carbono no sistema intumescente), o gengibre e a casca de café foram selecionados pelo seu potencial uso em revestimentos para a proteção contra a corrosão. O gengibre já apresentou resultados positivos como inibidor de corrosão (devido ao gingerol) (FOUDA *et al*, 2013) e a casca de café apresenta taninos (DZUNG *et al*, 2013), que já foram utilizados na proteção contra a corrosão (PERES, 2010).

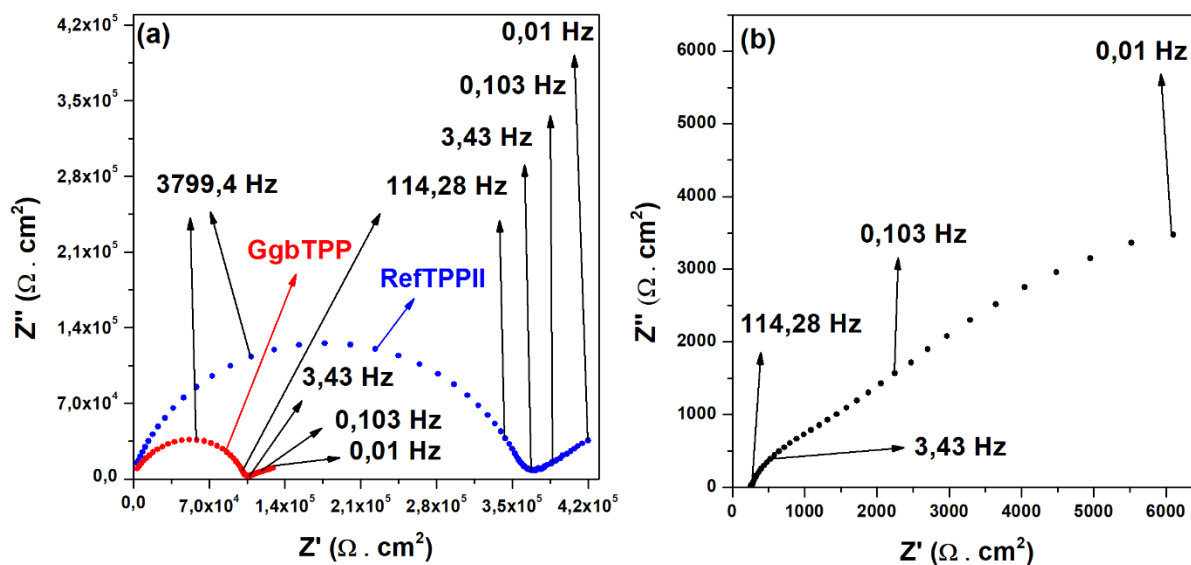


Figura 48. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com as amostras (a) RefTPPII e GgbTPP e (b) CCfTPP após imersão em NaCl 3,5% por (a) 28 dias e (b) 21 dias a temperatura ambiente.

Tabela 13. Resistências à polarização aproximadas das amostras RefTPPII, GgbTPP e CCfTPP.

Amostra	Resistência à polarização aproximada ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
RefTPPII	$4,0 \times 10^5$
GgbTPP	$1,0 \times 10^5$
CCfTPP (*21 dias de imersão)	$6,0 \times 10^3$

Como pode ser observado nos diagramas de Nyquist da Figura 48, o uso do gengibre e da casca de café piorou o comportamento anticorrosivo da tinta. Houve uma diminuição da resistência de polarização das amostras GgbTPP ($\sim 0,1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e CCfTPP ($\sim 6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) em relação a amostra RefTPPII ($\sim 0,4 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$). A amostra RefTPPII difere da RefTPPI pela substituição da concentração de composto vegetal por dióxido de titânio e não por resina epóxi). Isso pode ter ocorrido pela concentração de composto vegetal (fonte de carbono) na formulação de tintas intumescentes ser menor (6,19%) do que nas formulações de tintas para proteção contra a corrosão (em torno de 20%).

O diagrama de Nyquist referente à amostra CCfTPP ao longo dos 21 dias de imersão em cloreto de sódio está presente na Figura 49, enquanto que as suas resistências à polarização aproximadas estão na Tabela 14. Após apenas 3 horas de imersão já ocorre a penetração do eletrólito através da película de tinta, o que pode ser concluído pela formação do semicírculo (DHOLE *et al*, 2017). Além disso, a presença de dois semicírculos pode indicar a presença de produtos de corrosão na superfície do substrato (BARSOUKOV *et al*, 2005). Há uma diminuição significativa na resistência à polarização entre o período de 3 horas e 7 dias, mas depois ela se mantém até o 21º dia de imersão. No entanto, há uma modificação clara no perfil da curva do diagrama de Nyquist, principalmente entre o 14º e o 21º dia de imersão em NaCl. Ocorre um aumento na inclinação da curva e não há mais a tendência de formação de um semicírculo.

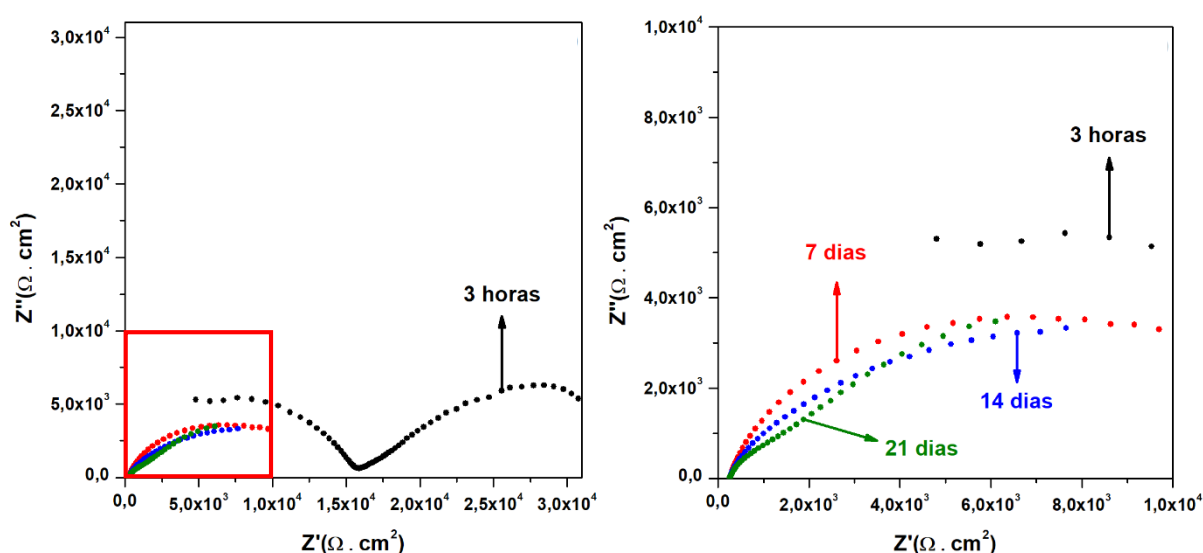


Figura 49. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com a amostra CCfTPP após imersão em NaCl 3,5% por 3 horas, 7, 14 e 21 dias a temperatura ambiente. A região marcada com um quadrado é a região aproximada na imagem seguinte.

Tabela 14. Resistências à polarização aproximadas da amostra CCfTPP após 3 horas, 7, 14 e 21 dias de imersão em NaCl 3,5%.

CCfTPP	
Tempo de imersão em NaCl 3,5%	Resistência à polarização aproximada ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
3 horas	$3,0 \times 10^4$
7 dias	$1,0 \times 10^4$
14 dias	$8,0 \times 10^3$
21 dias	$6,0 \times 10^3$

É importante ressaltar que o tanino (presente na casca de café) e o gingerol (presente no gengibre) são utilizados como agentes anticorrosivos na sua forma pura ou concentrada, o que não ocorre aqui pela importância dos outros componentes presentes nestes compostos vegetais na sua atuação como fonte de carbono. Além da influência da concentração, a solubilidade parcial do gengibre e da casca de café em água facilitam a penetração do eletrólito na película de tinta, piorando as propriedades de barreira da mesma (FAZENDA, 1995b). Como pode ser visto pelos diagramas, a presença da casca de café piorou muito a resistência a corrosão da tinta. Não houve a formação de um semicírculo no 21º dia de imersão em NaCl e o diagrama de Nyquist indica a presença de transferência de massa, que significa que houve a penetração do eletrólito e que fenômenos difusionais estão ocorrendo na película (BARSOUKOV *et al.*, 2005; WOLYNEC, 2013). A amostra GgbTPP apresentou a formação de um semicírculo e de uma pequena reta a baixas frequências, que pode indicar transferência de massa também. No entanto, a ordem de grandeza da sua resistência à polarização é a mesma da amostra RefTPPII, o que favorece o uso no gengibre na tinta, já que ele é muito benéfico para o fenômeno de intumescência.

5.3.2 Comparação entre o fosfato de zinco e o trifetil fosfato

O fosfato de zinco já é um pigmento anticorrosivo consagrado para a proteção de substratos metálicos (FAZENDA, 1995a; FAZENDA, 1995b). Assim, foi realizada a comparação do fosfato de zinco em sua concentração ótima para a proteção contra a corrosão (em torno de 9,63%) com o trifetil fosfato em duas concentrações: na sua concentração usual em tintas intumescentes (3,43%) e na mesma concentração utilizada de fosfato de zinco para as formulações (9,63%). Os diagramas de Nyquist destas amostras (BrancoTPP, BrancoTPP10 e BrancoFZn) estão presentes na Figura 50 e as suas resistências à polarização aproximadas estão na Tabela 15. Para uma melhor análise da atuação destes fosfatos na

proteção contra a corrosão, os outros componentes do sistema intumescente foram retirados destas formulações.

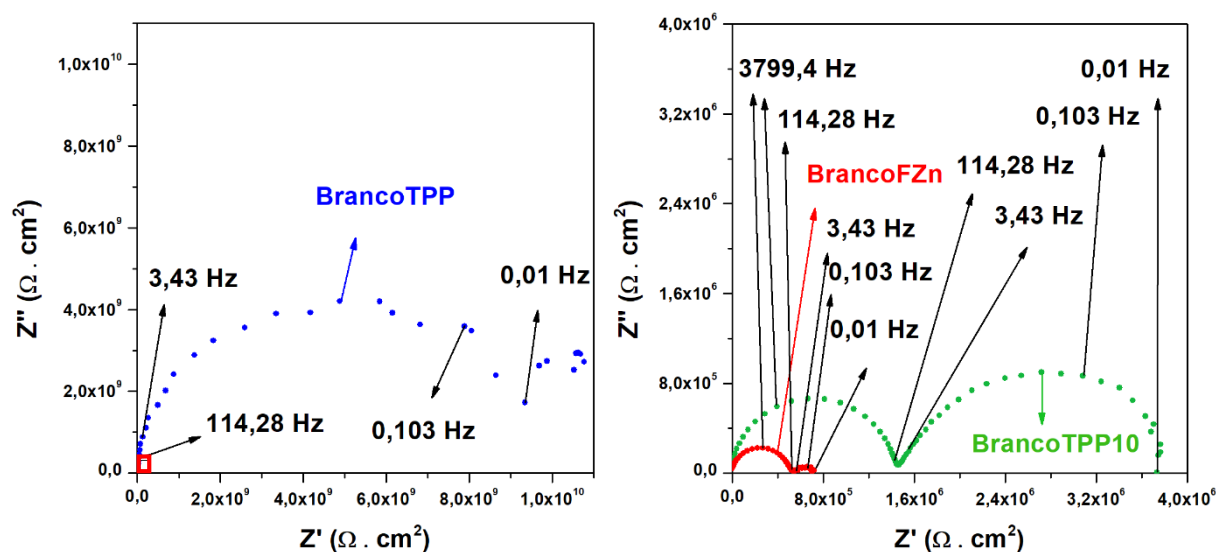


Figura 50. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com as amostras BrancoTPP, BrancoTPP10 e BrancoFZn após imersão em NaCl 3,5% por 28 dias a temperatura ambiente. A região marcada com um quadrado é a região aproximada na imagem seguinte.

Tabela 15. Resistências à polarização aproximadas das amostras BrancoTPP, BrancoFZn e BrancoTPP10.

Amostra	Resistência à polarização aproximada ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
<i>BrancoTPP</i>	$1,0 \times 10^{10}$
<i>BrancoFZn</i>	$7,0 \times 10^5$
<i>BrancoTPP10</i>	$4,0 \times 10^6$

A amostra contendo a concentração usual de TPP em tintas intumescentes (BrancoTPP) apresentou a maior resistência de polarização ($\sim 10 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Com o aumento da sua concentração no sistema (igualando a do fosfato de zinco), houve uma queda na resistência a transferência de carga (Branco TPP10 com $\sim 4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$). A tendência é que o caráter resistivo do filme aumente com o aumento da concentração do composto que atua como anticorrosivo/inibidor (FATEH *et al.*, 2017; FOUDA *et al.*, 2013) ou que haja uma estabilização. No caso do trifetil fosfato, houve uma queda na sua capacidade de proteção contra a corrosão com o aumento da concentração, o que indica que a sua concentração ótima se encontra entre 3,43% (incluindo) e 9,63% em massa de tinta seca. Este comportamento de aumento da taxa de corrosão com o aumento da concentração do inibidor já foi observado para o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (TAVAKOLI *et al.*, 2008) e para o 4-octilfenol (MO *et al.*, 2015). O 4-octilfenol é um inibidor utilizado para o cobre que atua formando uma

camada auto-organizada na superfície do substrato (MO *et al*, 2015), como é o caso do TPP (GUO *et al*, 2006; GUO *et al*, 2007). É importante ressaltar que outras concentrações não foram testadas devido a concentração usual do trifenil fosfato em sistemas intumescentes ser 3,43% em massa de tinta seca.

Na comparação entre o TPP e o fosfato de zinco, o trifenil fosfato apresentou resultados melhores para aplicação em tintas contra a corrosão (Branco FZn com $\sim 0,8 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Mesmo com a diminuição da resistência à polarização com a incorporação de uma maior quantidade de TPP na tinta, a amostra BrancoTPP10 ainda apresentou valores de resistência à polarização superiores à amostra contendo fosfato de zinco (BrancoFZn). A resistência a transferência de carga da amostra BrancoTPP foi uma ordem de grandeza acima da amostra BrancoFZn, o que representa uma diferença significativa. Por fim, verifica-se a presença de dois semicírculos bem definidos nas amostras BrancoTPP10 e BrancoFZn, enquanto que a amostra BrancoTPP apresenta uma inclinação indicando a tendência de formação de um segundo semicírculo com pontos bem dispersos.

A Figura 51 mostra o desenvolvimento do comportamento eletroquímico da amostra BrancoTPP através dos diagramas de Nyquist obtidos pelas medidas realizadas ao longo dos 28 dias de imersão em NaCl, enquanto que a Tabela 16 apresenta os valores aproximados de resistência à polarização para cada uma das medidas. É possível perceber que o comportamento da amostra Branco TPP ao longo do tempo de imersão é interessante, já que ocorre um aumento da resistência à polarização até o 7º dia de imersão, seguido de uma diminuição da mesma no 14º dia. Já no 21º dia de imersão, o diâmetro do semicírculo aumenta novamente e, por fim, no 28º dia, a resistência a transferência de carga diminui novamente. No entanto, é importante enfatizar que a resistência a transferência de carga no 28º dia de imersão ainda é uma ordem de grandeza superior a do 1º dia. Este comportamento caracteriza um inibidor de corrosão (FATEH *et al*, 2017), que, neste caso, é o TPP (provavelmente pelo mecanismo de formação da camada auto-organizada).

Tabela 16. Resistências à polarização aproximadas da amostra BrancoTPP ao longo dos 28 dias de imersão em NaCl 3,5%.

BrancoTPP	
Tempo de imersão em NaCl 3,5%	Resistência à polarização aproximada ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
<i>1 dia</i>	$4,0 \times 10^9$
<i>7 dias</i>	$2,0 \times 10^{10}$
<i>14 dias</i>	$6,0 \times 10^9$
<i>21 dias</i>	$1,7 \times 10^{10}$
<i>28 dias</i>	$1,0 \times 10^{10}$

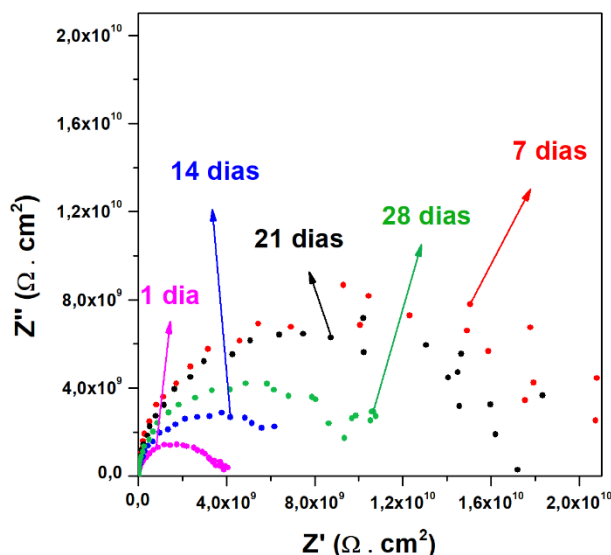


Figura 51. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com a amostra BrancoTPP após imersão em NaCl 3,5% por 1, 7, 14, 21 e 28 dias a temperatura ambiente.

5.3.3 Análise mais detalhada das amostras RefGgb, GgbTPP e GgbFZn

Tendo em vista que o gengibre pouco afetou negativamente as características protetivas da tinta intumescente, foi feita uma análise mais detalhada deste composto vegetal com as duas fontes de fósforo utilizadas ao longo deste trabalho (TPP e fosfato de zinco). A partir dos diagramas de Nyquist (Figura 52) e das resistências à polarização (Tabela 17) das amostras, é possível verificar que o fosfato de zinco (GgbFZn, $\sim 40 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e o TPP (GgbTPP, $0,1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$) realmente melhoram o desempenho anticorrosivo da tinta em comparação a uma tinta sem nenhuma fonte de fósforo (RefGgb, $20 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). A amostra RefGgb apresentou a menor resistência à polarização dentre as amostras e a presença de um segundo semicírculo pode indicar a presença de produtos de corrosão na superfície do aço (BARSOUKOV *et al*, 2005). Além disso, é possível perceber que a diferença da resistência à polarização da tinta contendo TPP (BrancoTPP) e da tinta contendo fosfato de zinco (BrancoFZn) diminuiu com a presença de todos os outros componentes do sistema intumescente (GgbTPP e GgbFZn, respectivamente). Este fenômeno pode ter ocorrido pelo fato da película ter se tornado mais permeável com a presença dos outros componentes do sistema intumescente, o que faria com que as propriedades de proteção contra a corrosão (além das suas propriedades de barreira) fossem melhor verificadas nestas condições.

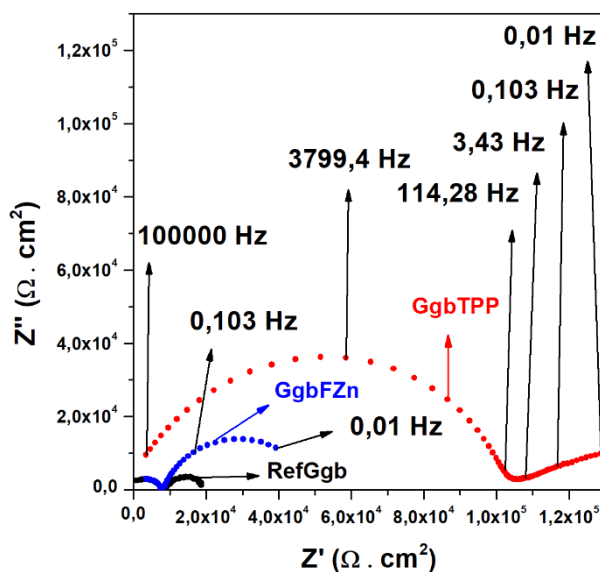


Figura 52. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com as amostras RefGgb, GgbTPP e GgbFZn e imerso em NaCl 3,5% por 28 dias a temperatura ambiente.

Tabela 17. Resistências à polarização aproximadas das amostras GgbTPP, GGbFZn e RefGgb.

Amostra	Resistência à polarização aproximada ($\Omega.cm^2$)
<i>GgbTPP</i>	$1,0 \times 10^5$
<i>GgbFZn</i>	$4,0 \times 10^4$
<i>RefGgb</i>	$2,0 \times 10^4$

A tinta GgbTPP apresentou maior resistência de polarização do que a amostra GgbFZn, o que a torna melhor para a proteção contra a corrosão. Esses resultados são coerentes com os verificados no item 5.3.2 (pg. 96), que mostram que o trifetil fosfato é melhor do que o fosfato de zinco em tintas anticorrosivas.

Na Figura 53 estão presentes os diagramas de Nyquist da amostra GgbTPP ao longo dos 28 dias de imersão em solução salina e na Tabela 18 estão as respectivas resistências à polarização aproximadas da mesma. Verifica-se que até o 14º dia, ocorre a diminuição da resistência a transferência de carga em uma ordem de grandeza por semana. A partir do 14º, ainda ocorre a diminuição da resistência à polarização com o aumento do período de imersão, mas ela ocorre de forma mais branda.

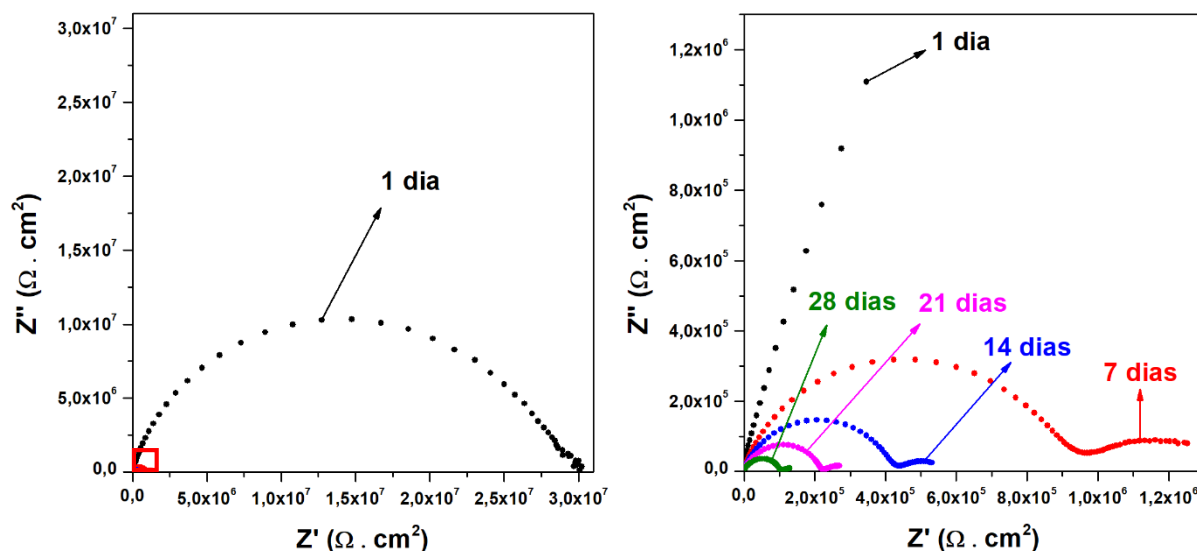


Figura 53. Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1010 revestido com a amostra GgbTPP após imersão em NaCl 3,5% por 1, 7, 14, 21 e 28 dias a temperatura ambiente. A região marcada com um quadrado é a região aproximada na imagem seguinte.

Tabela 18. Resistências à polarização aproximadas da amostra GgbTPP ao longo dos 28 dias de imersão em NaCl 3,5%.

GgbTPP	
Tempo de imersão em NaCl 3,5%	Resistência à polarização aproximada ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
<i>1 dia</i>	$3,0 \times 10^7$
<i>7 dias</i>	$1,2 \times 10^6$
<i>14 dias</i>	$5,3 \times 10^5$
<i>21 dias</i>	$2,7 \times 10^5$
<i>28 dias</i>	$1,0 \times 10^5$

A fim de complementar a análise da proteção contra a corrosão proporcionada pelas tintas, foi realizado um ensaio de imersão estático em NaCl 3,5% (m/v) por 55 dias a temperatura ambiente. Uma incisão reta na parte central da placa foi feita com o intuito de analisar de forma mais rápida e eficiente a corrosão das placas ao longo do período de imersão. As imagens obtidas por microscopia óptica das placas ao final dos 55 dias de imersão em solução salina são mostradas na Figura 54.

A partir das micrografias da Figura 54 é possível perceber que todas as amostras ficaram mais rugosas (no início do ensaio a superfície da película era lisa) após o período de imersão em cloreto de sódio. Não houve deslocamento da película na região do corte para nenhuma das amostras, mas a amostra RefGgb (Figura 54a) apresentou mais produtos de corrosão aderidos a película na região adjacente à incisão. As amostras RefGgb (Figura 54a) e GgbFZn (Figura 54c) apresentaram bolhas (uma em cada amostra está indicada por uma

flecha vermelha) e a presença de um número maior de pontos e regiões com produtos de corrosão, sendo que a amostra RefGgb (Figura 54a) apresentou mais produtos de corrosão na película e uma maior quantidade de bolhas. A amostra GgbTPP (Figura 54b) não apresentou bolhas visíveis pela MO (apenas uma rugosidade fina, como as outras amostras), mas houve o aparecimento de poucos pontos com produtos de corrosão.

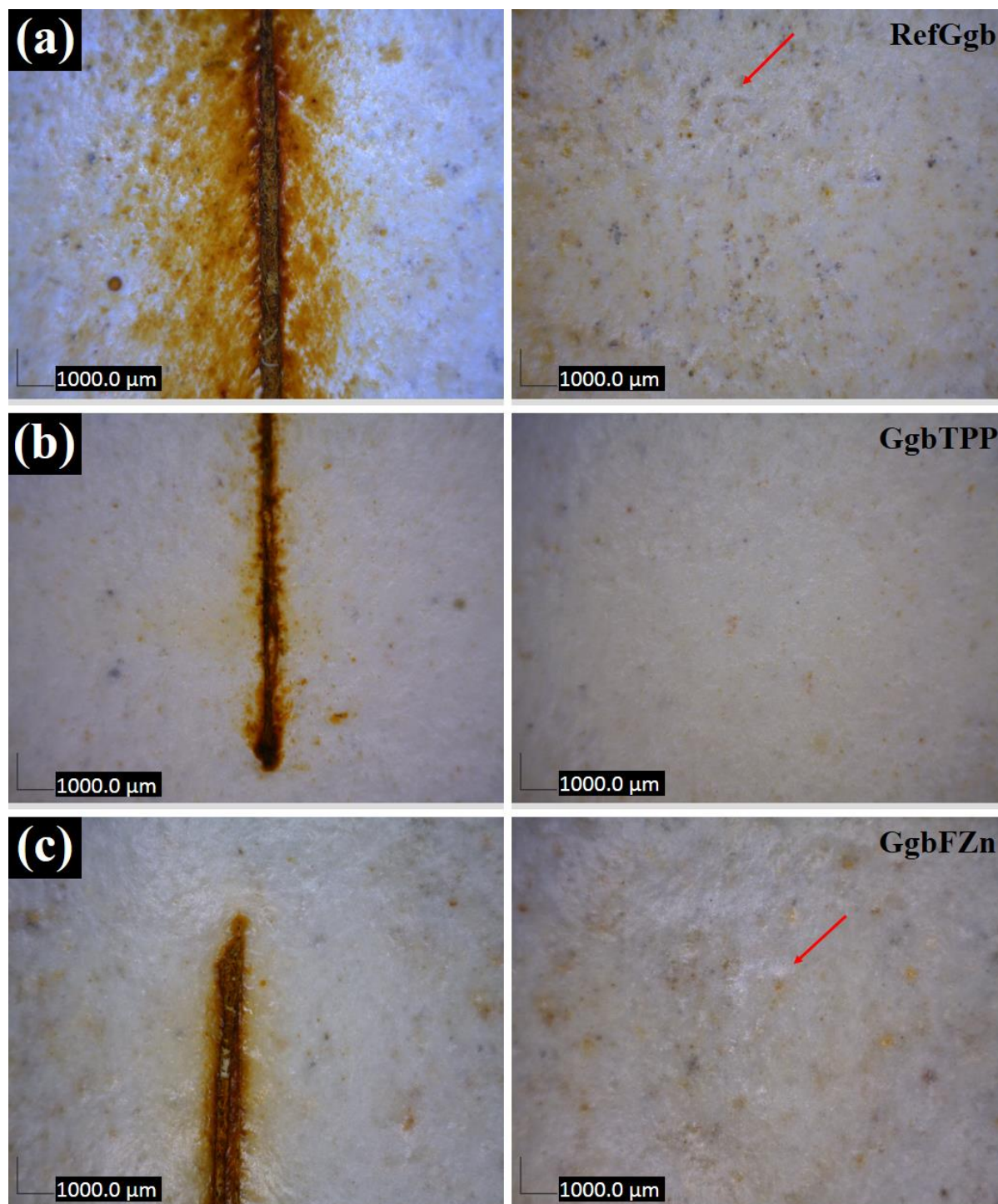


Figura 54. Micrografias das placas imersas por 55 dias em NaCl 3,5% (m/v) das amostras (a) RefGgb, (b) GgbTPP e (c) GgbFZn na região do corte (a esquerda) e ao longo da placa (a direita).

A maioria dos produtos de corrosão apresenta uma coloração alaranjada, que caracteriza o óxido de ferro III. No entanto, há o aparecimento de pontos pretos (principalmente na amostra RefGgb), o que pode indicar a presença de carbonato de ferro (GENTIL, 2011). O resultado de imersão estática em NaCl confirma os resultados obtidos nas medidas de EIE, que indicam que a amostra GgbTPP tem melhores propriedades de proteção contra a corrosão do que a amostra GgbFZn.

5.4 VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO A CHAMA APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO SALINA

As amostras RefGgb, GgbTPP e GgbFZn foram avaliadas quanto a sua resistência ao fogo após um período de imersão de sete dias em NaCl 3,5% (m/v). Estas amostras foram selecionadas por apresentarem resultados satisfatórios relativos à sua proteção contra o fogo e às suas propriedades anticorrosivas. A amostra branco foi substituída por uma que não possui nenhuma fonte de fósforo na sua composição (RefGgb). É importante verificar qual é o efeito de um ambiente salino agressivo nas propriedades de proteção contra o fogo dos revestimentos intumescentes, já que eles estarão expostos e devem manter as suas propriedades de proteção contra o fogo para serem capazes de proteger o substrato no caso de um incêndio.

5.4.1 Teste de resistência ao fogo

O ensaio de resistência ao fogo dos revestimentos após a imersão em solução salina foi conduzido da mesma forma que os ensaios anteriores. As três amostras continuaram apresentando o fenômeno de intumescência, ocorrendo a formação da camada carbonosa protetora. Este resultado é o oposto ao relatado em sistemas intumescentes epóxi contendo polifosfato de amônio, que perderam as suas propriedades intumescentes após o período de imersão (WANG *et al*, 2013; JIMENEZ *et al*, 2013). No entanto, alguns fenômenos diferentes foram observados. Quando a tinta entrava em contato com a chama, ela borbulhava em um momento inicial, mas logo depois já iniciava o seu processo de expansão para a formação da camada. Além disso, ocorria a alteração da coloração da chama quando ela entrava em contato com a camada (de azul para amarelo-alaranjado), como pode ser observado na Figura

55. Este fenômeno pode ter ocorrido pela difusão de íons sódio na película, já que o sódio apresenta uma coloração amarela no teste da chama (ATKINS & JONES, 2011).

Houve uma diminuição no tempo necessário para extinguir a chama após o período de imersão em solução salina (Tabela 19), o que pode ser atribuído a difusão dos íons cloreto pela película de tinta. O cloro é um halogênio e, portanto, atua de forma eficiente como retardante de chama (ZHU *et al*, 2013). Esta diminuição foi mais acentuada na amostra RefGgb, que não possui nenhum tipo de retardante de chama na sua composição. Todas as amostras apresentam uma chama de coloração verde em alguns momentos no decorrer do ensaio, que é característica do fósforo e do boro no teste da chama (ATKINS & JONES, 2011).

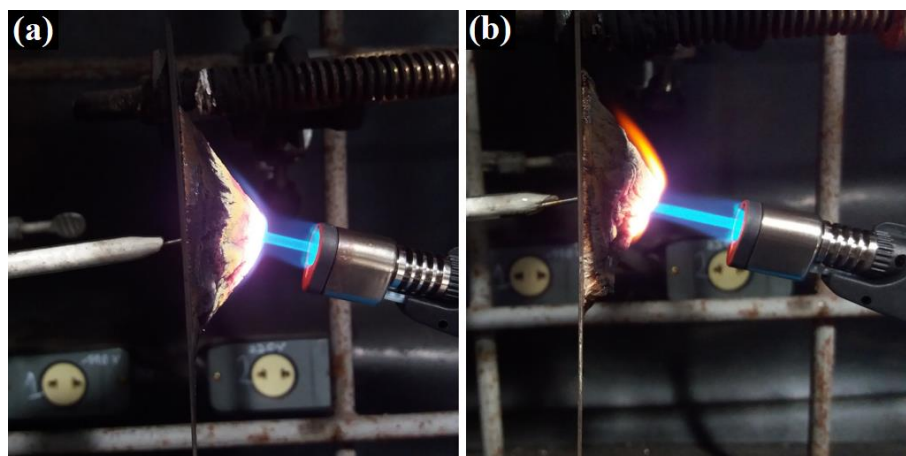


Figura 55. Imagens fotográficas ilustrando a coloração da chama após contato com a camada carbonosa (a) antes e (b) após a imersão em NaCl 3,5% (m/v).

Tabela 19. Tempos necessários para extinguir a chama antes e após imersão de uma semana em solução salina.

Amostra	Tempo para a extinção da chama (antes da imersão)	Tempo para a extinção da chama (após a imersão)
RefGgb	4 min 7 s	2 min 54 s
GgbTPP	2 min 30 s	2 min 9 s
GgbFZn	2 min 15 s	2 min

A Figura 56 apresenta um comparativo do monitoramento de temperatura realizado para as amostras RefGgb, GgbTPP e GgbFZn antes e após a imersão em NaCl 3,5% (m/v), enquanto que a Figura 57 mostra o perfil de temperatura para cada uma destas amostras de forma isolada para uma melhor visualização. Na Figura 56 observa-se a vantagem do uso de uma fonte de fósforo na formulação. A presença do trifetil fosfato ou do fosfato de zinco na formulação (GgbTPP e GgbFZn) não permite que a chama se alastre muito e a extingue de

forma mais rápida, o que resulta em uma menor elevação da temperatura do substrato nos primeiros minutos de ensaio. Além disso, o fenômeno de queda de temperatura com o uso de gengibre como fonte de carbono não ocorreu na amostra RefGgb, que não contém nenhum componente fosforado na sua formulação. Este mecanismo pode estar ligado a fonte de fósforo ou os poros podem ter permanecido fechados no decorrer de todo o ensaio (a morfologia da camada carbonosa será analisada no item 5.4.2, pg. 109). O isolamento térmico do substrato revestido com a amostra GgbTPP foi mais eficiente do que o revestido com a amostra GgbFZn, devido às menores temperaturas atingidas pelo aço. Este resultado é mais evidente no ensaio de resistência ao fogo após a imersão em solução salina; logo, é possível perceber que o trifenil fosfato, aparentemente, é menos suscetível à imersão em NaCl do que o fosfato de zinco. Esta suscetibilidade ao ataque do ambiente salino pode estar associada com a solubilidade destes compostos (TPP e fosfato de zinco) em água.

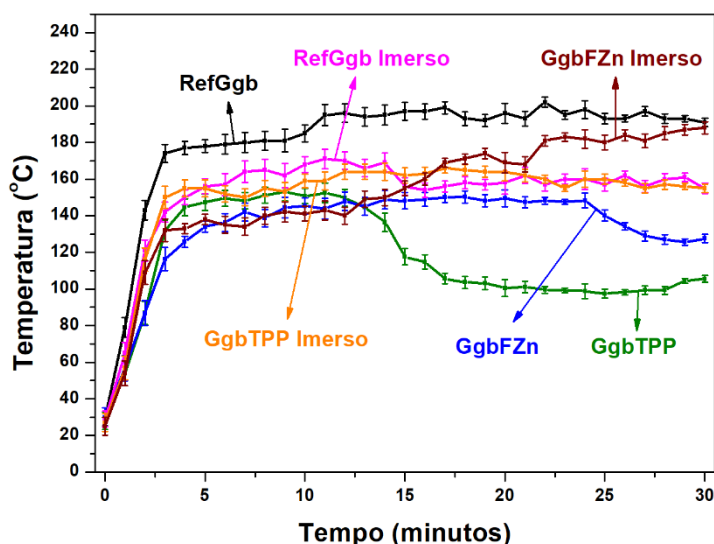


Figura 56. Perfis de temperatura obtidos no teste de resistência ao fogo das amostras RefGgb, GgbTPP e GgbFZn antes e após imersão em solução salina.

Os perfis de temperatura individuais (Figura 57) permitem uma avaliação mais detalhada das amostras. A temperatura da amostra RefGgb (Figura 57a) após a imersão em NaCl foi sempre inferior à da amostra antes da imersão. Este comportamento pode estar associado, principalmente, a possível difusão de íons cloreto para a película, já que o cloro atua como retardante de chama (ZHU *et al.*, 2013). Na amostra GgbTPP (Figura 57b), a queda de temperatura não ocorreu após a imersão em solução salina, possivelmente em razão de não ter ocorrido a abertura dos poros, o que pode ter ocasionado o aprisionamento de gases

quentes dentro da camada, causando a estabilização da temperatura em valores mais elevados. Já a amostra contendo fosfato de zinco (GgbFZn) (Figura 57c) não estabilizou a temperatura no decorrer da análise, ocorrendo a elevação da mesma durante os 30 min de contato direto com a chama do maçarico. Provalmente o substrato teria atingido temperaturas mais elevadas se o ensaio permanecesse por um período maior de tempo. Uma maior solubilidade do pigmento fosfato de zinco PZ20 em água (quando comparado com o TPP) pode ter contribuído para este comportamento.

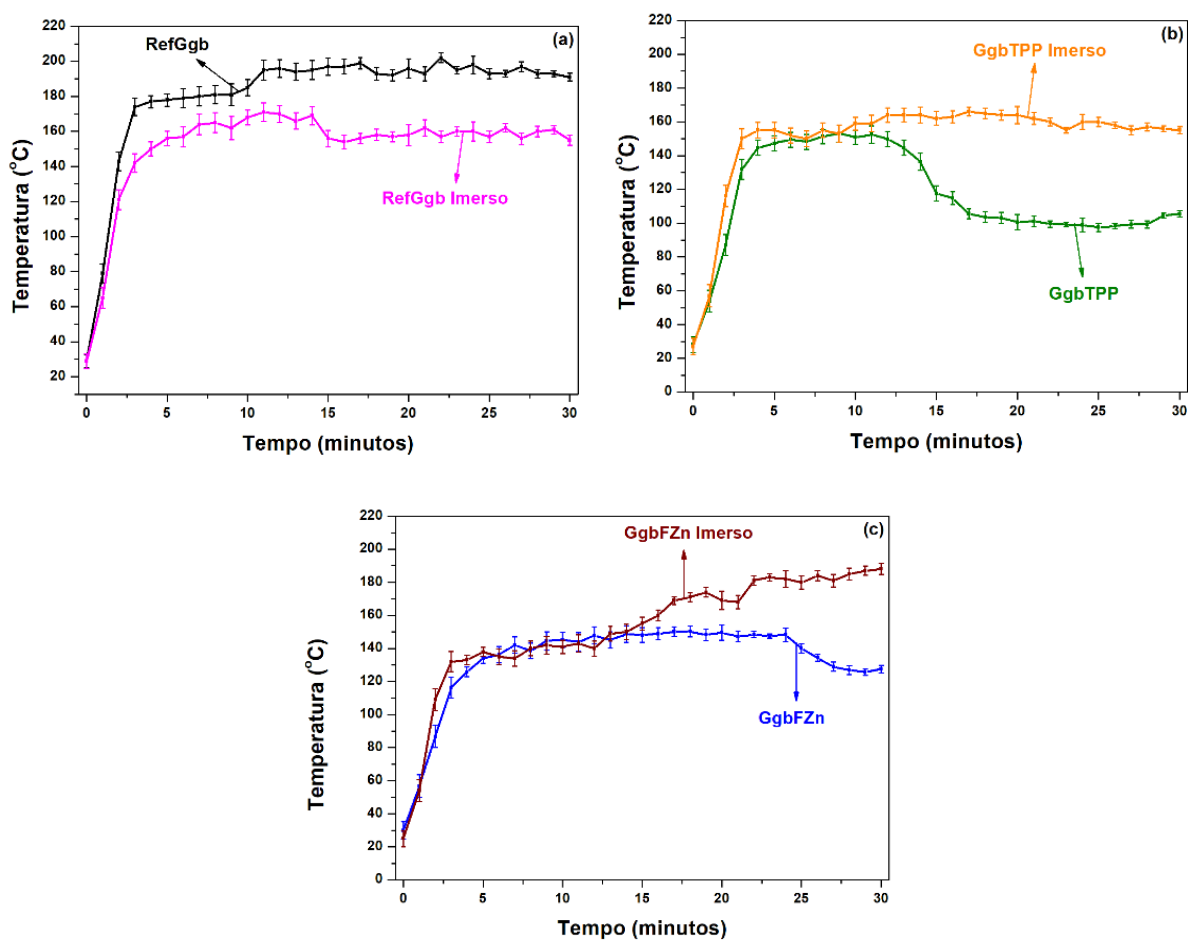


Figura 57. Comparação individual do monitoramento de temperatura das amostras (a) RefGgb, (b) GgbTPP e (c) GgbFZn após imersão de uma semana em NaCl 3,5% (m/v).

Como complemento ao monitoramento da temperatura com o termopar, a distribuição de temperatura ao longo da camada por uma visão lateral (Figura 58) e na parte de trás do substrato de aço (Figura 59) foi obtida pelo uso de uma câmera termográfica na região espectral do infravermelho. A partir da Figura 58 é possível verificar que houve uma maior diminuição da expansão da camada carbonosa após a imersão em solução salina para as

amostras RefGgb (Figuras 58a e 58b) e GgbTPP (Figuras 58c e 58d). Além disso, a expansão não foi muito homogênea após a imersão, principalmente na amostra GgbFZn (Figura 58f). O fato da amostra ter expandido menos, pode ter ocorrido pela solubilização parcial de alguns de seus componentes durante o ensaio de imersão em NaCl (WANG *et al*, 2013), como o ácido bórico e a melamina. Além disso, estudos mostram que a melamina é atacada na presença de cloretos (JIMENEZ *et al*, 2013), o que pode ter favorecido para a queda no seu desempenho como agente de expansão no sistema intumescente. Por fim, normalmente a camada fica mais coesa em expansões menores, o que pode ter dificultado a abertura dos poros na amostra GgbTPP, impedindo a ocorrência do fenômeno de queda da temperatura do substrato.

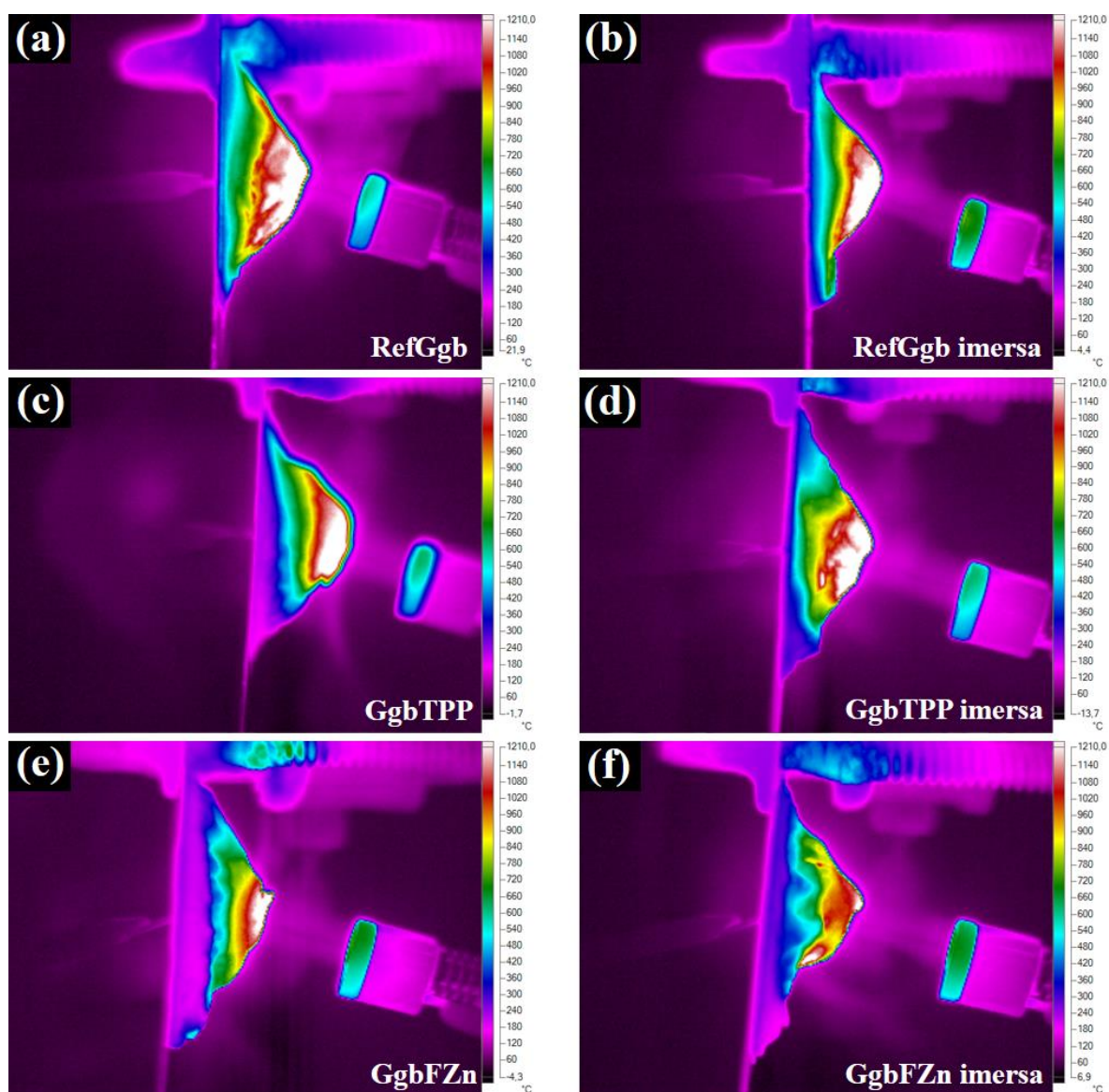


Figura 58. Imagens na região do infravermelho da distribuição de temperatura ao longo da camada carbonosa protetora das amostras (a) RefGgb, (b) RefGgb imersa, (c) GgbTPP, (d) GgbTPP imersa, (e) GgbFZn e (f) GgbFZn imersa.

A partir da Figura 59, verifica-se que após o período de imersão, a região do substrato com a maior temperatura permaneceu sendo a região central (onde há o encontro da chama do maçarico com a camada expandida). O substrato apresentou temperaturas superiores, em relação a amostra não imersa, para as amostras GgbTPP (Figuras 59c e 59d) e GgbFZn (Figuras 59e e 59f), e temperaturas inferiores para a amostra RefGgb (Figuras 59a e 59b). Estes resultados estão coerentes com os obtidos com o termopar (Figura 56 e 57).

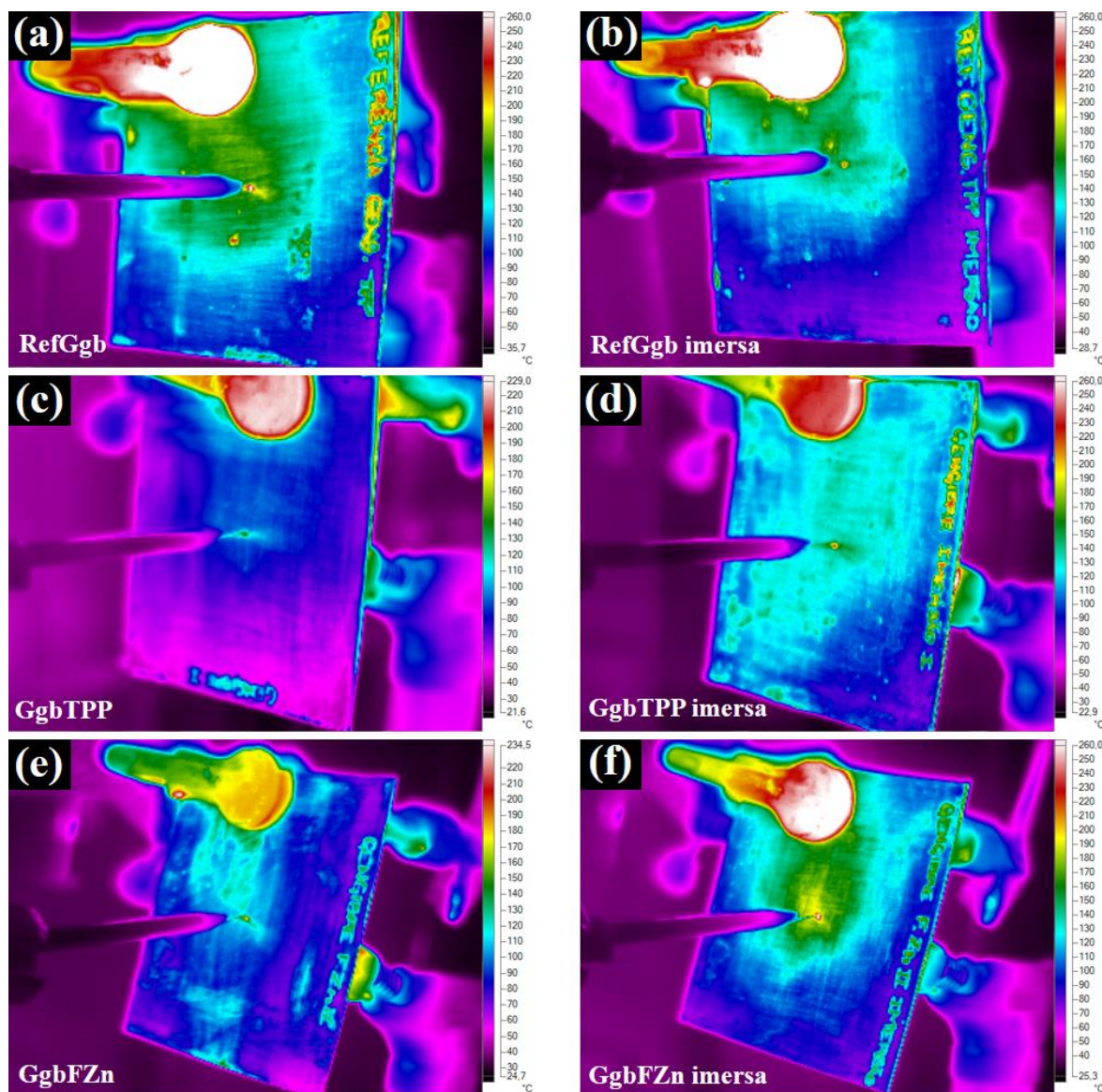


Figura 59. Imagens na região do infravermelho da distribuição de temperatura na parte de trás do substrato metálico das amostras (a) RefGgb, (b) RefGgb imersa, (c) GgbTPP, (d) GgbTPP imersa, (e) GgbFZn e (f) GgbFZn imersa.

5.4.2 Morfologia da camada formada pela expansão da tinta intumescente

A morfologia da camada carbonosa protetora formada durante o ensaio de resistência ao fogo das amostras foi analisada por microscopia óptica e as micrografias estão apresentadas na Figura 60. Como visto na Figura 58, todas as amostras apresentaram a formação da camada carbonosa porosa, mesmo as que foram imersas em cloreto de sódio, o que é primordial para um bom funcionamento do sistema intumescente (WLADYKA-PRZYBYLAK *et al*, 1999; BOURBIGOT *et al*, 2013).

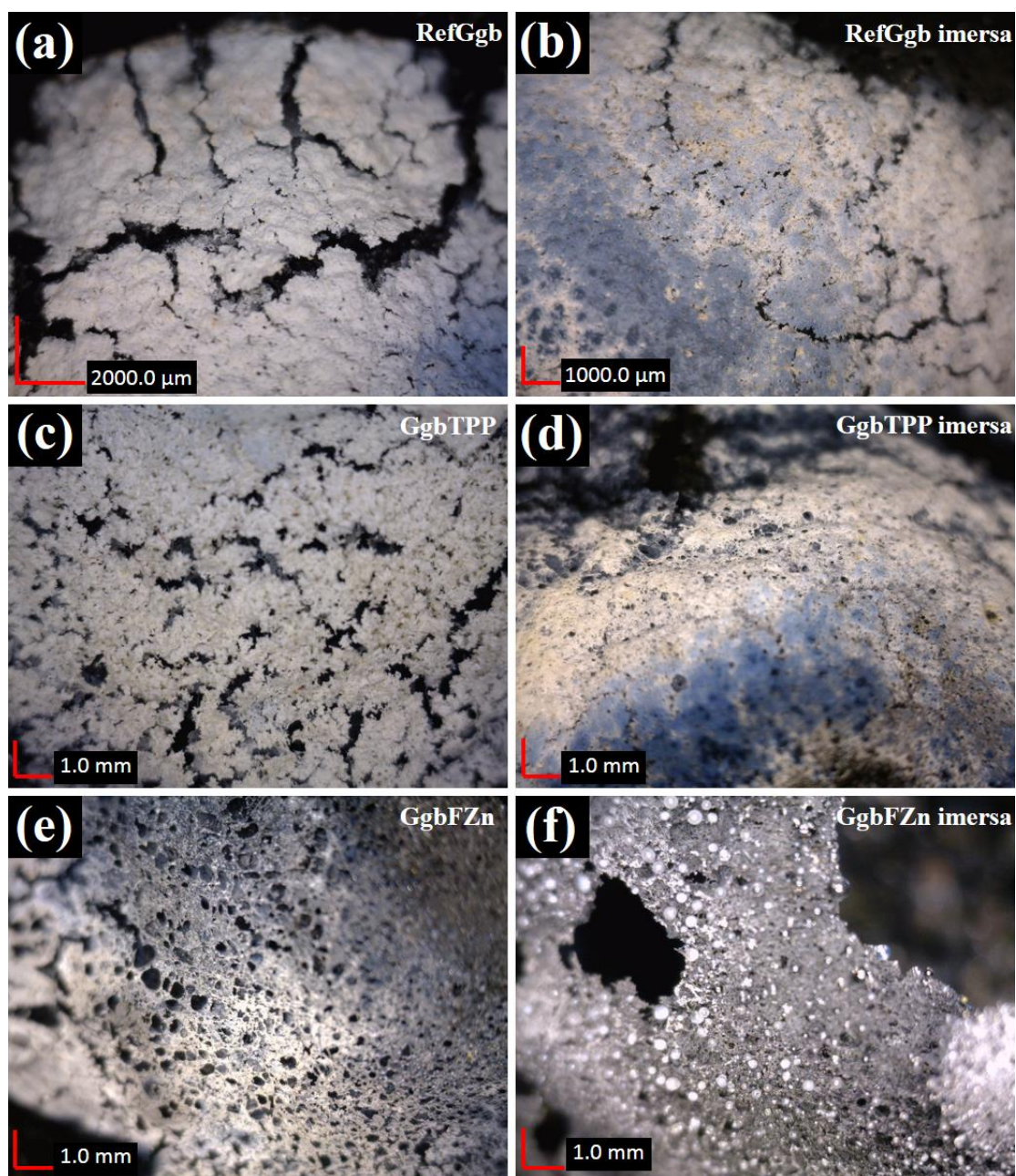


Figura 60. Micrografias obtidas por microscopia óptica das camadas carbonosas das amostras (a) RefGgb, (b) RefGgb imersa, (c) GgbTPP, (d) GgbTPP imersa, (e) GgbFZn e (f) GgbFZn imersa.

A abertura de poros diminui após o ensaio de imersão, como pode ser observado, principalmente, nas amostras RefGgb (Figuras 60a e 60b) e GgbTPP (Figuras 60c e 60d). Este fenômeno foi vantajoso para a amostra RefGgb, que apresentou uma menor temperatura no substrato após a imersão, mas é prejudicial para a amostra GgbTPP. A amostra GgbTPP necessita que haja a abertura dos poros para que ocorra uma diminuição brusca na temperatura do substrato, como foi observado no item 5.3 (pg. 90). Em relação a amostra GgbFZn (Figuras 60e e 60f), há uma diminuição do tamanho dos poros, mas ocorre a formação de uma cavidade que deixou o aço quase exposto ao final dos 30 min de ensaio. Além disso, é possível observar a presença de esferas na camada da amostra GgbFZn após a imersão (Figura 60f), o que só era possível ser visualizado por MEV na amostra não imersa. Desta forma, provavelmente ocorreu o aumento do diâmetro destas esferas formadoras das camadas contendo fosfato de zinco (na presença de um composto vegetal). Este aumento deve estar relacionado a presença de outros componentes na película (provavelmente íons sódio e cloro), que influenciam na formação das mesmas.

Houve uma diminuição da expansão da camada carbonosa após o período de imersão em NaCl 3,5% (m/v), como já foi observado na Figura 58. A tabela 20 apresenta os valores relativos à expansão da camada das amostras antes e após a imersão em solução salina. A menor expansão da camada ocorreu para todas as amostras, mas foi mais acentuada para as amostras RefGgb e GgbTPP. Como já foi discutido anteriormente, esta diminuição pode estar associada a perda de alguns componentes do sistema intumescente por solubilização na solução de ensaio (WANG *et al*, 2013) e também ao ataque da melamina em presença de cloretos (JIMENEZ *et al*, 2013). A permanência do fenômeno de intumescência após a imersão em NaCl para as amostras provavelmente está relacionada a maior resistência do ácido bórico, trifetil fosfato e do fosfato de zinco ao meio salino, já que o polifosfato de amônio torna-se extremamente solúvel após a substituição do íon amônio pelo íon sódio (JIMENEZ *et al*, 2013).

Tabela 20. Medida da expansão da camada carbonosa antes e após imersão em NaCl 3,5% (m/v).

Amostra	Antes da imersão		Após a imersão	
	Altura (cm)	Expansão ^a (%)	Altura (cm)	Expansão ^a (%)
<i>RefGgb</i>	2,40	1600	2,00	1330
<i>GgbTPP</i>	2,50	1670	2,20	1470
<i>GgbFZn</i>	2,20	1470	2,00	1330

^aMedida da expansão da camada carbonosa a partir da relação com a espessura inicial (1,5 mm).

5.5 ANÁLISE DOS COMPONENTES VOLÁTEIS LIBERADOS DURANTE O PROCESSO DE QUEIMA DOS REVESTIMENTOS INTUMESCENTES

A identificação dos componentes voláteis que são formados durante o processo de queima dos revestimentos intumescentes é fundamental para determinar se a tinta pode ser aplicada ou se ela apresenta risco por liberar gases tóxicos quando em contato com uma chama. Desta forma, a amostra que apresentou o melhor resultado geral nos ensaios (GgbTPP) foi analisada via Py-GC/MS e foi feita uma comparação dela com a tinta intumescente que não apresenta nenhum composto vegetal como fonte de carbono (a própria resina atua como fonte de carbono no sistema intumescente). A análise foi realizada a uma temperatura de 600°C devido ao fato de as amostras não apresentarem eventos térmicos em temperaturas mais elevadas (de acordo com a análise termogravimétrica das tintas) e os cromatogramas estão apresentados na Figura 61.

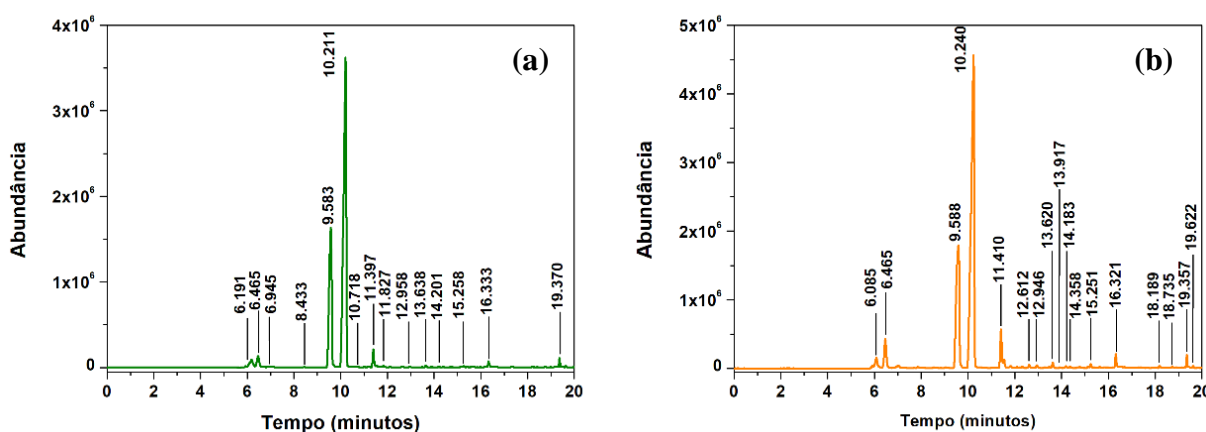


Figura 61. Cromatogramas das amostras (a) RefTPPI e (b) GgbTPP.

O resultado mais importante foi a ausência de cianeto e fosfina, compostos extremamente tóxicos que inviabilizariam o uso comercial desta tinta. Além disso, não houve o aparecimento de dioxinas e furanos, que são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Em termos de quantidades de picos, a amostra GgbTPP apresentou apenas dois picos a mais do que a amostra RefTPPI (a primeira apresentou 15 picos, enquanto que a segunda apresentou 17). A Tabela 21 mostra os voláteis identificados nos principais picos de cada uma das amostras. É possível perceber que a maioria dos componentes identificados nas amostras apresenta compostos contendo fósforo, proveniente do trifenil fosfato, e estruturas aromáticas

e cíclicas (devido ao fato do veículo não volátil ser a resina epóxi e da presença de estruturas aromáticas na composição química do gengibre) (FOUDA *et al*, 2013; LIU *et al*, 2004).

Tabela 21. Voláteis identificados nos principais picos das amostras RefTPPI e GgbTPP.

Amostra	Tempo de retenção (minutos)	Volátil identificado
RefTPPI	6.46	2-butanona
	6.94	1-butanol
	9.58	Ácido acético
	10.21	Ácido fosfórico
	11.40	Ácido fosfônico / Fenol
	16.33	3-etilbenzaldeído
	19.37	2-ciclohexilidenociclohexan-1-ona
GgbTPP	6.08	4-hidróxi-4-metil-2-pentanona
	6.46	2-butanona
	9.58	Ácido acético
	10.21	Ácido fosfórico
	11.40	Ácido fosfônico / Fenol
	16.33	3-etilbenzaldeído
	19.37	2-ciclohexilidenociclohexan-1-ona
	6.46	2-butanona

5.6 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DUREZA DO AÇO APÓS EXPOSIÇÃO AO FOGO

A grande importância do uso de uma tinta intumescente é preservar as propriedades do substrato em que ela está aplicada e evitar a ocorrência de uma falha catastrófica da estrutura (ULLAH *et al*, 2013). Desta forma, é importante avaliar a microestrutura da placa de aço após ela ter sido submetida ao ensaio de resistência ao fogo. A microestrutura de uma amostra está diretamente relacionada com as propriedades que ela irá apresentar (CALLISTER, 2008). Assim, foi realizado o ensaio de microdureza Vickers para verificar o impacto das mudanças microestruturais apresentadas no aço em uma de suas propriedades mecânicas. Este ensaio foi realizado através da comparação das placas de aço AISI 1010 em quatro diferentes formas: a placa virgem não ensaiada (da forma que veio do fabricante), a placa ensaiada sem o uso de qualquer tipo de revestimento, a placa revestida com a tinta sem nenhum tipo de proteção contra o fogo (amostra de tinta Branco) e a placa revestida com a tinta intumescente que apresentou o melhor resultado geral nos ensaios realizados previamente (GgbTPP).

As micrografias referentes às quatro amostras estão apresentadas na Figura 62. Analisando as micrografias, por se tratar de um aço baixo carbono, há uma predominância de

grãos de ferrita (ferro α) com pequenas regiões mais escuras correspondentes ao microconstituente perlita, o que está de acordo com a literatura (BRAMFITT & BENSCOTER, 2002). A região destacada na Figura 62c corresponde ao ponto em que o maçarico encostava na placa; logo, é a região que atingiu as maiores temperaturas no decorrer do teste de resistência ao fogo.

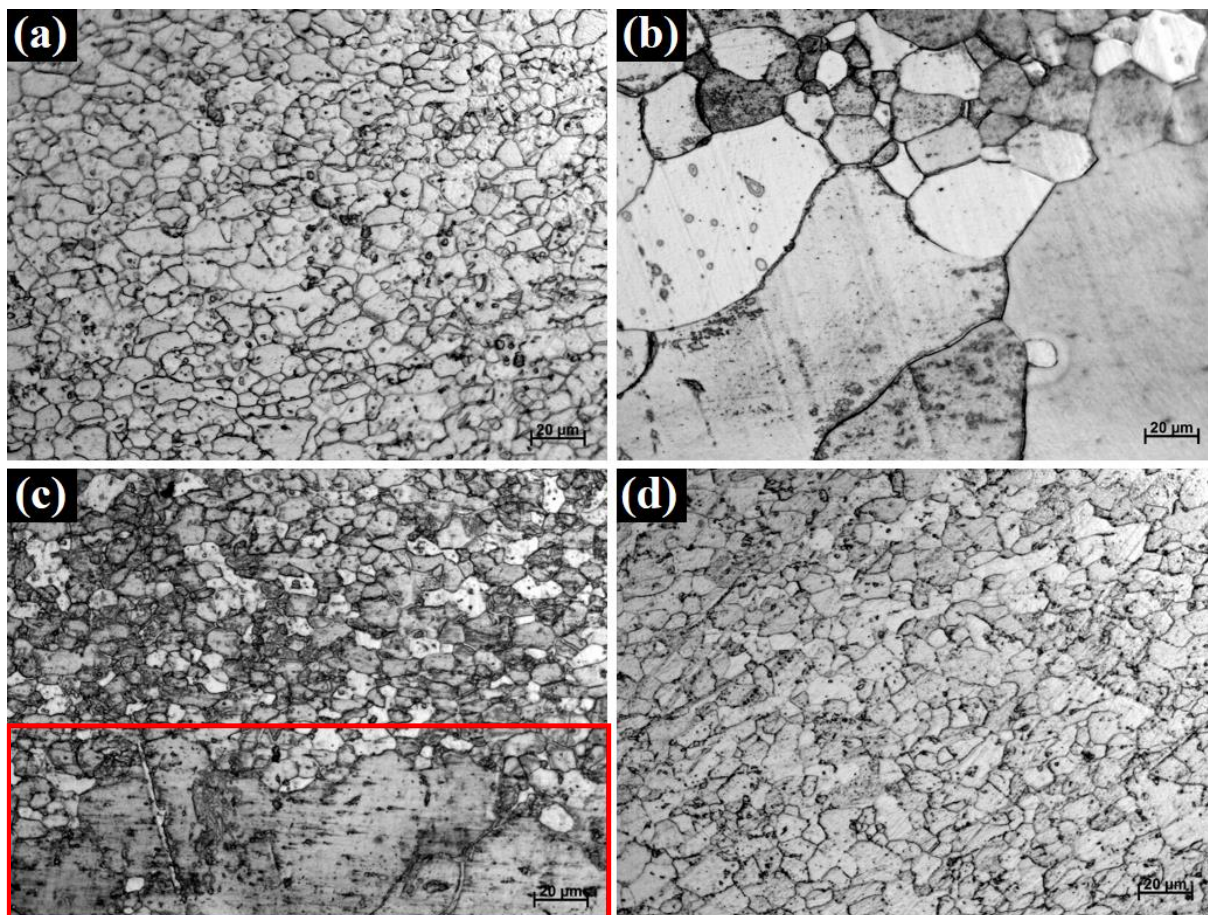


Figura 62. Micrografias obtidas por MO do corte transversal das amostras (a) placa virgem, (b) placa não revestida, (c) Branco e (d) GgbTPP. Ataque Nital 2%.

Fazendo a comparação entre a placa virgem (Figura 62a) e a placa revestida com a tinta GgbTPP (Figura 62d), praticamente não houve modificação microestrutural com o uso de uma tinta intumescente; logo, houve a proteção da estrutura do aço com a formação da camada carbonosa protetora. Já nas placas sem revestimento (Figura 62b) e com a tinta Branco (Figura 62c), ocorreu o aumento do tamanho de grão. Este fenômeno foi mais acentuado na placa sem nenhum tipo de revestimento. É esperado que ocorra o aumento do tamanho de grão quando o aço é submetido por longos períodos de tempo a temperaturas elevadas (CALLISTER, 2008; COLPAERT, 1997). No caso da placa sem revestimento algum, a temperatura oscilou na faixa de 450 a 490°C, enquanto que no Branco a temperatura

ficou em torno de 400°C. O monitoramento da temperatura do substrato metálico durante a realização do ensaio de resistência ao fogo está apresentado na Figura 63.

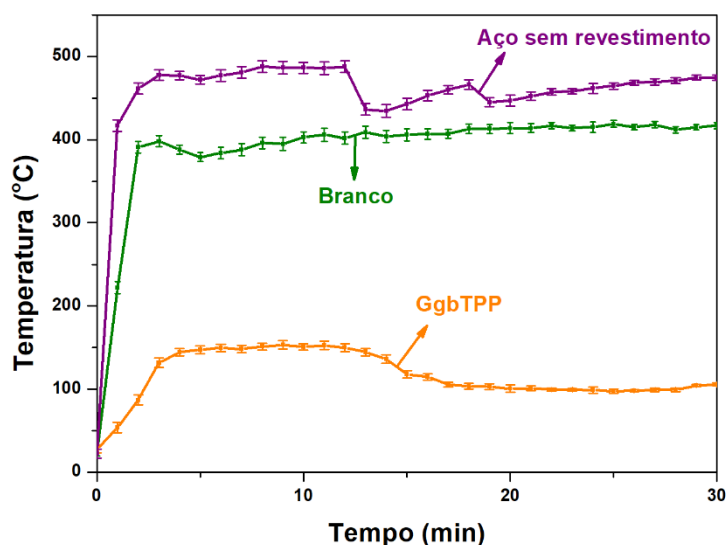


Figura 63. Monitoramento da temperatura do substrato metálico durante o ensaio de resistência ao fogo (anterior à análise microestrutural do aço).

A partir do gráfico de monitoramento da temperatura ao longo dos 30 minutos de ensaio, é possível verificar que a utilização de uma tinta intumescente (GgbTPP) realmente protege o substrato metálico com a formação da camada carbonosa. A temperatura máxima atingida na parte central do substrato metálico foi em torno de 150°C, sendo que aos 15 min de ensaio a temperatura baixou para 100°C. No entanto, a tinta Branco (que não constitui um sistema intumescente e, portanto, não ocorre a formação da camada protetora) atingiu temperaturas bem mais elevadas (em torno de 400°C), sendo próximas às obtidas com a placa sem nenhum tipo de revestimento (entre 450 e 490°C). Esse resultado é condizente com as micrografias, já que temperaturas mais elevadas favorecem o aumento de grão; logo, há modificação microestrutural e alteração de propriedades.

A Figura 64 mostra imagens fotográficas dos corpos de provas das amostras do teste de resistência ao fogo com vista topo e vista lateral. Como foi descrito ao longo do item 5.2 (pg. 71), ocorre a flambagem da placa e ela fica incandescente quando não é revestida (Figura 64a), enquanto que a tinta GgbTPP, por ser intumescente, isola termicamente o substrato através da formação da camada carbonosa protetora (Figura 64b). Já a amostra Branco (Figura 64b), por não ser uma tinta formada por um sistema intumescente, escorre quando entra em contato com a chama, possivelmente só o dióxido de titânio permaneceu na região central da

placa. É importante ressaltar que no Branco a placa de aço também apresentou o fenômeno de flambagem, mas para o lado contrário da placa sem revestimento.

Foi realizada a medida da microdureza Vickers das amostras e os resultados são mostrados na Tabela 22. Como esperado, a dureza se manteve muito próxima da original com o uso da tinta intumescente GgbTPP, inclusive dentro do desvio padrão obtido nas medidas. Mas houve uma diminuição na dureza do aço nas placas sem revestimento e com a tinta Branco, mais acentuado na placa sem nenhum tipo de revestimento. Provavelmente houve uma proteção maior na placa com a tinta Branco pelo fato de parte do dióxido de titânio e da tinta terem permanecido durante o ensaio, mesmo que a maioria tenha escorrido. Esses resultados são condizentes com a literatura, já que o tamanho de grão influencia diretamente nas propriedades do aço. O aumento do tamanho de grão resulta em uma queda em propriedades como resistência mecânica e dureza (CALLISTER, 2008; COLPAERT, 1997; FORTIS & KISS, 2011).

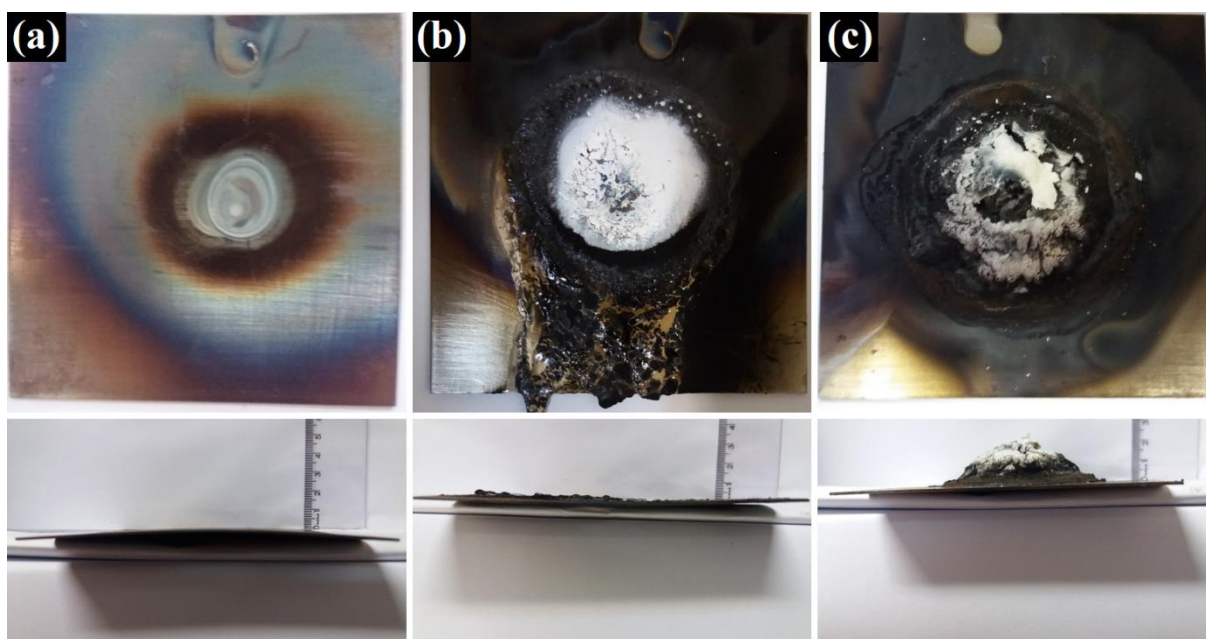


Figura 64. Imagens fotográficas das amostras (a) Aço não revestido, (b) Branco e (c) GgbTPP após o ensaio de resistência ao fogo: em cima a vista superior e embaixo a vista lateral da placa.

Tabela 22. Microdureza Vickers (carga de 0,1 kgf) das amostras de aço após o ensaio de resistência ao fogo.

Amostra	Placa virgem	GgbTPP	Branco	Placa sem revestimento
Dureza (HV)	125±2	124±2	113±1	106±1

5.7 VIABILIDADE DO USO DA TINTA INTUMESCENTE DE ACORDO COM ENSAIOS USUAIS NA FABRICAÇÃO DE TINTAS

Em termos de ensaios usuais aplicados no controle de qualidade e de processo de tintas, estão o ensaio de aderência e o ensaio de viscosidade. Ambos foram realizados apenas na tinta intumescente que apresentou o melhor resultado geral de bifuncionalidade, ou seja, em propriedades de proteção contra o fogo (antes e após o ensaio de imersão em solução salina) e em propriedades de proteção contra a corrosão. O ensaio de viscosidade Brookfield foi realizado após o ajuste da viscosidade da tinta para uma boa aplicação da mesma com o pincel.

No caso do ensaio de aderência, o preparo da superfície foi exatamente o mesmo utilizado para o dos corpos de prova de todos os ensaios que utilizaram a placa de aço AISI 1010 (lixamento com lixa #100 e desengraxe com acetona). A tinta intumescente GgbTPP apresentou uma viscosidade Brookfield de 105,7 cP a um torque de 20,2%, velocidade de rotação de 50 rpm e a uma temperatura de 27,4°C. O resultado da determinação da aderência pelo método A (corte em X) foi muito bom, não apresentando destacamento ao longo das incisões e nem na interseção; logo, a sua classificação foi X₀ Y₀. Assim, o preparo da superfície se mostrou adequado e a tinta apresentou uma ótima aderência em substrato de aço.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- ❖ O gengibre e a casca de café, por se tratarem de compostos vegetais, possuem composições gerais semelhantes. Os seus constituintes que se destacam são a lignina, a celulose e a hemicelulose, apesar de haver a presença de outros compostos aromáticos na sua composição;
- ❖ O TGA das tintas apresentou uma boa quantidade de resíduo para as amostras em atmosfera inerte e oxidante, o que é favorável para a formação da camada carbonosa protetora. Além disso, picos a partir de 600°C em atmosfera oxidante indicam a presença de compostos termicamente estáveis nas tintas intumescentes;
- ❖ A utilização de gengibre e casca de café como fonte de carbono no sistema intumescente se mostrou eficiente para o isolamento térmico do substrato, mantendo a baixa temperatura atingida pelo mesmo durante o ensaio com chama. As amostras GgbTPP, GgbFZn e CCfTPP provocaram queda na temperatura do aço quando os poros da camada expandida começaram a abrir, o que é favorável para o isolamento térmico do substrato;
- ❖ A morfologia da camada carbonosa formada é porosa e depende diretamente da formulação da tinta. A mudança mais brusca da morfologia pode ser observada com a alteração da fonte de fósforo, que em presença de gengibre e de casca de café, forma uma camada constituída de pequenas esferas (observáveis apenas com o auxílio de MEV). A amostra que apresentou a maior expansão de camada foi a GgbTPP (1670%);
- ❖ Pela análise de DRX foi possível verificar as diferenças de composição das camadas carbonosas protetoras e a formação de compostos termicamente estáveis. Enquanto a série contendo trifenil fosfato (RefTPPI, GgbTPP e CCfTPP) apresentou dióxido de titânio, ácido bórico, óxido de boro, pirofosfato de titânio e fosfato de boro, a série contendo fosfato de zinco (RefFZn, GgbFZn e CCfFZn) apresentou como constituintes do resíduo os compostos: fosfato de zinco, fosfato de boro, borato de zinco, hidróxido de boro e amida de óxido de fósforo;
- ❖ Pelos ensaios de EIE foi possível observar que os componentes que mais atrapalham o comportamento eletroquímico das tintas são a melamina e o ácido bórico, provavelmente devido a sua maior solubilidade em água em relação aos outros elementos do sistema intumescente. A tinta CCfTPP apresentou o pior resultado, possivelmente por ter ocorrido alguma reação após o preparo da tinta;

- ❖ O gengibre não apresentou propriedades anticorrosivas/de inibidor de corrosão, provavelmente pela sua baixa concentração na formulação das tintas. O comportamento eletroquímico da tinta intumescente pode ter sido afetado pela sua solubilidade parcial em água;
- ❖ Pelos resultados obtidos a partir das medidas de EIE, o trifenil fosfato apresentou propriedades anticorrosivas na aplicação em tintas. As propriedades contra a corrosão das tintas contendo TPP foram superiores às das tintas com fosfato de zinco e houve uma piora no seu desempenho com o aumento da sua concentração no sistema. A melhor concentração de trifenil fosfato avaliada na tinta foi de 3,43% em massa seca;
- ❖ A amostra de tinta GgbTPP foi que apresentou o melhor comportamento eletroquímico dentre as tintas intumescentes. Além disso, foi a amostra com o melhor desempenho no ensaio de imersão para a avaliação da corrosão;
- ❖ A utilização de um composto fosforado como retardante de chama é eficiente para melhorar o isolamento do substrato. Além disso, a substituição de TPP por fosfato de zinco foi satisfatória em condições normais de ensaio de resistência ao fogo;
- ❖ As tintas RefGgb, GgbTPP e GgbFZn mantiveram o fenômeno de intumescência após imersão em solução salina. Com a imersão, houve uma diminuição na expansão da camada e no tempo necessário para a extinção da chama. O trifenil fosfato se mostrou menos suscetível ao ambiente salino agressivo (a amostra GgbFZn apresentou o pior desempenho após a imersão em NaCl);
- ❖ A morfologia da camada foi alterada após a imersão em NaCl e ensaio de chama. Não ocorreu a abertura dos poros na amostra GgbTPP, o que impediu que ocorresse a diminuição da temperatura do substrato na metade do ensaio de resistência ao fogo. Além disso, houve um aumento das esferas formadoras da camada da tinta GgbFZn após a imersão em solução salina;
- ❖ O Py-GC/MS mostrou que não há a liberação de gases tóxicos (como cianeto e fosfina) durante a queima das amostras RefTPPI e GgbTPP. A maioria dos compostos identificados nas amostras contém fósforo, proveniente do trifenil fosfato, e estruturas aromáticas e cíclicas;
- ❖ A microestrutura do aço foi protegida com o uso da tinta intumescente GgbTPP, não ocorrendo o crescimento de grão e nem a diminuição da dureza (como ocorreu para a placa sem revestimento e para a da amostra Branco). A microdureza Vickers se manteve muito próxima à da placa original, mantendo-se dentro do desvio padrão da mesma;

- ❖ Por fim, a tinta GgbTPP apresentou as melhores propriedades gerais de proteção contra o fogo e contra a corrosão. O seu preparo não apresentou dificuldades e a aderência ao substrato metálico foi muito boa.

7. CONCLUSÕES

O gengibre e a casca de café apresentaram potencial de aplicação em tintas intumescentes como fonte de carbono, já que as tintas formuladas com eles proporcionaram um bom isolamento térmico ao aço. Ambos apresentaram composições semelhantes, envolvendo componentes comuns aos compostos vegetais (celulose, lignina e hemicelulose) e estruturas aromáticas.

O sistema intumescente adotado para a formulação das tintas foi eficiente, sendo que o uso de gengibre e casca de café como fonte de carbono resultou na diminuição da temperatura atingida pelo substrato em relação ao uso da própria resina como fonte de carbono única. Além disso, o fenômeno de intumescência foi mantido após a imersão em solução salina, o que é favorável para o comportamento bifuncional da tinta.

Tintas contendo ácido bórico e melamina apresentaram um comportamento eletroquímico (indicando um poder de proteção contra a corrosão) inferior às tintas sem estes componentes. A utilização de casca de café em tintas para a proteção contra a corrosão neste sistema não se mostrou viável e o gengibre não contribuiu para as propriedades anticorrosivas da tinta (provavelmente devido a sua baixa concentração em formulações de tintas intumescentes).

A aplicação de uma fonte de fósforo para agir como retardante de chama em sistemas intumescentes foi efetiva, impedindo a elevação da temperatura e o alastramento da chama. Além disso, o uso do fosfato de zinco em substituição ao trifetil fosfato se mostrou eficiente em condições normais. No entanto, as tintas intumescentes formuladas com TPP apresentaram um melhor desempenho de proteção contra a corrosão e suas propriedades de proteção contra o fogo foram menos afetadas após a imersão em cloreto de sódio.

Por fim, a tinta intumescente contendo o gengibre como fonte de carbono e o trifetil fosfato como fonte de fósforo (GgbTPP) foi a que apresentou os melhores resultados de uma forma geral; logo, foi a que apresentou o maior potencial de aplicação em aço como tinta bifuncional. É importante ressaltar que a microestrutura e a dureza do aço não foram alteradas quando o mesmo foi revestido com a amostra GgbTPP e submetido ao teste de resistência ao fogo.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Estudar de forma aprofundada o fenômeno de queda da temperatura que ocorre com a abertura dos poros quando se utiliza gengibre ou casca de café como fonte de carbono;
- ❖ Desenvolver tintas bifuncionais com sistema base água;
- ❖ Avaliar a utilização da resina epóxi bicomponente quanto as características de proteção contra a corrosão e de proteção contra o fogo;
- ❖ Testar outros compostos vegetais e biomassas como fonte de carbono em sistemas intumescentes;
- ❖ Analisar o fenômeno de intumescência frente a outros meios agressivos (ambiente industrial, por exemplo);
- ❖ Otimizar a formulação com aditivos pertinentes a aplicação e processamento da tinta;
- ❖ Caracterizar de forma mais abrangente o gengibre e a casca de café e a influência dos mesmos nas propriedades das tintas;
- ❖ Realizar testes complementares para a avaliação da proteção contra a corrosão das tintas desenvolvidas;
- ❖ Estudar a morfologia da camada carbonosa de forma mais detalhada utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar todas as regiões da expansão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKERHOL, M.; HINTERSTOISSER, B. and SALMEN, L. **Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy.** Carbohydrate Research, v. 339, p. 569-578, 2004.

ALONGI, J.; HAN, Z. and BOURBIGOT, S. **Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review.** Progress in Polymer Science, v. 51, p. 28-73, 2015.

AMAR, H.; BENZAKOUR, J.; DERJA, A.; VILLEMIN, D. and MOREAU, B. **A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 558, p. 131-139, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11003:** Tintas: Determinação da Aderência. Rio de Janeiro, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E112-13:** Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E415-17:** Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry. West Conshohocken, 2017.

ATKINS, P. and JONES, L. **Princípios de Química:** Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BALDISSERA, A. F. **Desenvolvimento de tinta antifouling não-convencional para proteção de embarcações e estruturas metálicas.** 2008. 147. Tese de doutorado – UFRGS, Porto Alegre, 2008.

BARNETO, A. G.; CARMONA, J. A.; ALFONSO, J. E. M. and BLANCO, J. D. **Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost.** Journal of analytical and applied pyrolysis, v. 86, p. 108-114, 2009.

BEHESHTI, A. and HERIS, S. Z. **Experimental investigation and characterization of an efficient nanopowder-based flame retardant coating for atmospheric-metallic substrates.** Powder Technology, v. 269, p. 22-29, 2015.

BEIS, S. H.; MUKKAMALA, S.; HILL, N.; JOSEPH, J.; BAKER, C.; JENSEN, B.; STEMMLER, E. A.; WHEELER, M. C.; FREDERICK, B. G.; VAN HEININGEN, A.; BERG, A. G. and DESISTO, W. J. **Fast Pyrolysis of Lignins,** BioResources, v. 5, p. 1408-1424, 2010.

BARSOUKOV, E. and MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications.** 2 ed. New Jersey: Wiley-Interscience. 2005.

BLEDZKI, A.K. and GASSAN, J. **Composites reinforced with cellulose-based fibers.** Progress in Polymer Science, v. 24, p. 221-274, 1999.

BOURBIGOT, S.; BACHELET, P.; SAMYN, F.; JIMENEZ, M. and DUQUESNE, S. **Intumescence as method for providing fire resistance to structural composites: application to poly(ethylene terephthalate) foam sandwich-structured composite.** Composite Interfaces, v. 20, p. 269–277, 2013.

BOURBIGOT, S.; SAMYN, F.; TURF, T. and DUQUESNE S. **Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants.** Polymer Degradation and Stability, v. 95, p. 320-326, 2010.

BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; DABROWSKI, F.; GILMAN, J. W. and KASHIWAGI, T. **PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations.** Fire Mater, v. 24, p. 201-208, 2004.

BOURBIGOT, S.; TURF, T.; BELLAYER, S. and DUQUESNE, S.; **Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane.** Polymer Degradation and Stability, v. 94, p. 1230-1237, 2009.

BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; BRÉANT, P.; TRÉMILLON, J. M. and DELOBEL, R. **Zeolites: new synergistic agents for intumescent fire retardant thermoplastic formulations – criteria for the choice of the zeolite.** Fire Mater, v. 20, p. 145-154, 1996.

BRAMFITT, B. L. and BENSCOTER, A. O. **Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels.** 1 ed. USA: ASM International, 2002.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; and MELO, T. J. A. de. **Tenacificação do Poli(Ácido Láctico) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila).** Polímeros, v. 22, p. 164-169, 2012.

BUTLER, K. M. **Physical Modeling of Intumescent Fire Retardant Polymers.** American Chemical Society, v. 669, p. 214-230, 1997.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 7 ed. São Paulo: Editora LTC, 2008.

CAMINO, G.; COSTA, L. and MARTINASSO, G. **Intumescent Fire-retardant Systems.** Polymer Degradation and Stability, v. 23. P. 359-376, 1989.

CASALI, A. **Gengibre – Curiosidades e dicas.** Disponível em: <<http://saborbasico.blogspot.com.br/2013/09/>>. Acesso em: 20 junho 2017.

CHARI, K. L. N.; MANASA, D.; SRINIVAS, P. and SOWBHAGYA, H. B. **Enzyme-assisted extraction of bioactive compounds from ginger (Zingiber officinale Roscoe).** Food Chemistry, v.139, p.509–514, 2013.

CHIAVERINI, V. **Tratamentos Térmicos das Ligas Ferrosas.** 2 ed. São Paulo: ABM., 1987.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns.** 3 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1997.

JUAN, A. C.; NAZLY, E. S.; MARÍA, A. G. and JUAN, C. C. **Semivolatile and Volatile Compound Evolution during Pyrolysis and Combustion of Colombian Coffee Husk.** *Energy & Fuels*, v. 30, p. 7827–7833, 2016.

JÚNIOR, J. F. **Compósitos e nanocompósitos de poliolefinas/argilas com propriedades retardantes de chamas.** 2011. 152. Dissertação de mestrado - UFSC, Florianópolis, 2011.

DAI, X. H.; WANG, Y.C. and BAILEY, C. G. **Effects of partial fire protection on temperature developments in steel joints protected by intumescent coating.** *Fire Safety Journal*, v. 44, p. 376–386, 2009.

DEBIASI, C.; FELTRIN, F. and MICHELUZZI, F. C. **Micropropagação de gengibre (*Zingiber officinale*),** *Revista Brasileira de Agrociência*, v. 10, p. 61-65, 2004.

DHOLE, G. S.; GUNASEKARAN, G.; GHORPADE, T.; and VINJAMUR, M. **Smart acrylic coatings for corrosion detection.** *Progress in Organic Coatings*, v. 110, p. 140-149, 2017.

DUNN, R. P.; KAFLE, J.; KRAUSE, F. C.; HWANG, C.; RATNAKUMAR, B. V.; SMART, M. C. and LUCHT, B. L. **Electrochemical Analysis of Li-Ion Cells Containing Triphenyl Phosphate,** *Journal of the Electrochemical Society*, v. 159, p.A2100-A2108, 2012.

DUQUESNE, S.; MAGNET, S.; JAMA, C. and DELOBEL, R. **Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates.** *Surface and Coatings Technology*, v. 180–181, p. 302–307, 2004.

DZULKAFI, H. H.; AHMAD, F.; ULLAH, S.; HUSSAIN, P.; MAMAT, O. and MEGAT-YUSOFF, P. S. M. **Effects of talco on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating.** *Applied Clay Science*, v. 146, p. 350-361, 2017.

DZUNG, N. A.; DZUNG, T. T. and KHANH, V. T. P. **Evaluation of Coffee Husk Compost for Improving Soil Fertility and Sustainable Coffee Production in Rural Central Highland of Vietnam.** *Resources and Environment*, v. 3, p. 77-82, 2013.

EL-ETRE, A. Y. J. **Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v.314, p. 578-583, 2007.

ELPO, E. R. S. and NEGRELLE, R. R. B. **Zingiber officinale Roscoe: aspectos botânicos e ecológicos.** *Visão Acadêmica*, v. 5, p. 27-32, 2004.

EMBRAPA. **Gengibre.** Série "Plantas Mediciniais", Folder 12, 2001.

EMIRA, H. S.; SHAKOUR, A. A.; REHIM, S. S. A.; SALEH, I. A. and EL-HASHEMY, M. A. **High Performance protective coatings for non-ferrous metals.** *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 59, p. 139-149, 2012.

FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M. and REZVANIAN, A. R. **Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors.** *Arabian Journal of Chemistry*, article in press, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>>

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. Volume 1. 2 ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995a.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. Volume 2. 2 ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995b.

FÉLIX, T. **Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades anti-chamas**. 2010. 104. Dissertação de mestrado - UFSC, Florianópolis, 2010.

FENG, J. X.; SU, S. P. and ZHU, J. **An intumescent flame retardant system using β -cyclodextrin as a carbon source in polylactic acid (PLA)**. *Polymers for Advanced Technologies*, v.22, p. 1115-1122, 2011.

FORTIS, C. E. and KISS, F. J. **Metalografia e tratamentos térmicos de aços e ferros fundidos**. Porto Alegre: Gráfica UFRGS, 2011.

FOUDA, A. E. S.; NAZEER, A. A.; IBRAHIM, M. and FAKIH, M. **Ginger Extract as Green Corrosion Inhibitor for Steel in Sulfide Polluted Salt Water**. *Journal of the Korean Chemical Society*, v. 57, p. 272-278, 2013.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GIACOMETTI, D. C. **Ervas Condimentares e Especiarias**. 1 ed. São Paulo: Nobel, 1989.

LU, Y. **Grafeno - com acrílico ou açúcar**. Disponível em: <<http://www.emsintese.com.br/2010/grafeno-com-acrilico-ou-acucar/>>. Acesso em: 20 junho 2017.

GRANZOW, A. **Flame retardation by phosphorus compounds**. *Accounts of Chemical Research*, v.11, p. 177-183, 1978.

GUO, W.; CHEN, S. and MA H. **A study of the inhibition of copper corrosion by triethyl phosphate and triphenyl phosphate self-assembled monolayers**. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v.71, p. 167-175, 2006.

GUO, W.; CHEN, S.; FENG, Y. and YANG, C. **Investigations of Triphenyl Phosphate and Bis-(2-ethylhexyl) Phosphate Self-Assembled Films on Iron Surface Using Electrochemical Methods, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and Molecular Simulations**. *The Journal Physical Chemistry C*, v. 111, p. 3109-3115, 2007.

GUST, J. and SUWALSKI, J. **Use of Mossbauer Spectroscopy to Study Reaction Products of Polyphenols and Iron Compounds**. *Corrosion*, v. 50, p. 355-365, 1994.

HARRIS, A. T.; ZHONG, Z., **Non-isothermal thermogravimetric analysis of plywood wastes under N₂, CO₂ and O₂ atmospheres**. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 3, p 473-480, 2008.

HÖGSTRÖM, K. C.; LUNDGREN, H.; WILKEN, S.; ZAVALIS, T. G.; BEHM, M.; EDSTRÖM, K.; JACOBSSON, P.; JOHANSSON, P. and LINDBERGH, G. **Impact of the**

flame retardant additive triphenyl phosphate (TPP) on the performance of graphite/LiFePO₄ cells in high power applications. Journal of Power Sources, v.256, p. 430-439, 2014.

HON, D.N.S. **Wood and cellulosic chemistry.** 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2000.

HORROCKS, A. R.; KANDOLA, B. K.; DAVIES, P. J. and ZHANG, S. **Developments in flame retardant textiles – a review.** Polymer Degradation and Stability, v.88, p. 3-12, 2005.

HU, J.; LI, X.; GAO, J. and ZHAO, Q. **UV aging characterization of epoxy varnish coated steel upon exposure to artificial weathering environment.** Materials & Design, v. 30, p. 1542-1547, 2009.

JIAO, L. and WU, Z. **Alkali lignin as a carbonization agent on the thermal degradation and flame retardancy of intumescent flame retardant coating.** Advanced Materials Research, v.750-752, p. 1385-1388, 2013.

JIMENEZ, M.; BELLAYER, S.; NAIK, A.; BACHELET, P.; DUQUESNE, S. and BOURBIGOT, S. **Topcoats versus Durability of an Intumescent Coating.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.55, p. 9625-9632, 2016.

JIMENEZ, M.; BELLAYER, S.; REVEL, B.; DUQUESNE, S. and BOURBIGOT, S. **Comprehensive Study of the Influence of Different Aging Scenarios on the Fire Protective Behavior of an Epoxy Based Intumescent Coating.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.52, p. 729-743, 2013.

JIMENEZ, M.; DUQUESNE, S. and BOURBIGOT, S. **Intumescent fire protective coating: toward a better understanding of their mechanism of action.** Thermochemica Acta, v.449, p. 16-26, 2006b.

JIMENEZ, M.; DUQUESNE, S. and BOUBIGOT, S. **Multiscale experimental approach for developing high-performance intumescent coatings.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, p. 4500-4508, 2006a.

JOHN, M.J. and THOMAS, S. **Biofibres and biocomposites.** Carbohydrate Polymers, v. 71, p. 343-364, 2008.

JORGE, F.; BRITO, P.; PEPINO, L.; PORTUGAL, A.; GIL, H. and COSTA, R. **Uses for Tree Barks and Tannin Extracts: A Review.** Silva Lusitana, v.9, p. 225-236, 2001.

KARAKUS, M.; SAHIN, M. and BILGIC, S. **An investigation on the inhibition effects of some new dithiophosphonic acid monoethers on the corrosion of steel in 1 M HCl médium.** Materials Chemistry Physics, v. 92, p. 565-577, 2007.

KHALIL, H. P. S. A.; ALWANI, M. S. and OMAR, A. K. M. **Chemical Composition, Anatomy, Lignin Distribution, and Cell Wall Structure of Malaysian Plant Waste Fibers.** BioResources, v. 1, p. 220-232, 2006..

KUMAR, N. V.; MURTHY, P. S.; MANJUNATHA, J. R. and BETTADAIAH, B. K. **Synthesis and quorum sensing inhibitory activity of key phenolic compounds of ginger and their derivatives.** Food Chemistry, v. 159, p. 451-457, 2014.

KUZNETSOV, Y. I. **Corrosion Inhibitors in Conversion Coatings. III.** Protection of Metals, v. 37, p. 101-107, 2001.

LAGRNEE, M.; MERNARI, B.; BOUANIS, M.; TRAISNEL, M.; BENTISS, F. **Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3, 5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole on mild steel corrosion in acidic media.** Corrosion. Science, v. 44, p. 573-588, 2002.

LAWTHER, J. M. and SUN, R. **The fractional characterization of polysaccharides and lignin components in alkaline treated and atmospheric refined wheat straw.** Industrial Crops and Products, v. 5, p. 87-95, 1996.

LIU, Y. L.; WEI, W. L.; CHEN, Y. J.; WU, C. S. and TSAI, M. H. **Novel Thermosetting Resins Based on 4-(N-maleimidophenyl)glycidylether III. Studies on The Thermal Degradation Kinetics and Mechanisms of the Cured Resins.** Polymer Degradation and Stability, v. 86, p. 135-145, 2004.

MAGALHÃES, M. T. **Gengibre (Zingiber officinale Roscoe) Brasileiro: aspectos gerais, óleo essencial e oleorresina. Parte 1 – aspectos gerais, óleo essencial.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.17, p.64-69, 1997.

MARTINEZ, S. **Inhibitory Mechanism of Mimosa Tannin Using Molecular Modeling and Substitutional Adsorption Isotherms.** Materials Chemistry and Physics, v. 77, p. 97-102, 2003.

MO, S.; QIN, T. T.; LUO, H. Q. and LI, N. B. **Insights on the corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solution by the self-assembled film of 4-octylphenol.** RSC Advances, v. 5, p. 90542-90549, 2015.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. and STEELE, P. H. **Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review.** Energy & Fuels, v. 20, p.848-889, 2006.

MORAD, M. S. **An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions.** Corrosion Science, v. 42, p. 1307-1488, 2000.

MOURITZ, A. P.; GIBSON, A. G. **Fire Properties of Polymer Composite Materials.** 1 ed. Netherlands: Springer, 2006.

NAIR, K. P. P. **The agronomy and economy of tumeric and ginger.** 1 ed. USA: Elsevier, 2013.

NASCIMENTO, D. M. D.; ALMEIDA, J. S.; VALE, M. D. S.; LEITÃO, R. C.; MUNIZ, C. R.; FIGUEIRÊDO, M. C. B. D.; MORAIS, J. P. S. and ROSA, M. D. F. **A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways.** Industrial Crops Products, v. 93, p. 66-75, 2016.

NETO, E. **De volta para o futuro... mesmo! Rede social do café.** Disponível em: <http://www.redepeavirus.com.br/redes/form/post?pub_id=125173>. Acesso em: 22 junho 2017.

NØRGAARD, K. P.; DAM-JOHANSEN, K.; CATALÀ, P. and KIIL, S. **Investigation of char strength and expansion properties of an intumescent coating exposed to rapid heating rates.** Progress in Organic Coatings, v. 76, p. 1851-1857, 2013.

NUNES, S. N. **Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas.** 2009. 112. Dissertação de mestrado - UFSC, Florianópolis, 2009.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN, R. and ROUSSOS, S. **Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses.** Biochemical Engineering Journal, v. 6, p. 153-162, 2000.

PERES, R. S. **Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020.** 2010. 101. Dissertação de mestrado – UFRGS, Porto Alegre, 2010.

PIZZI, A. **Wood Adhesives: Chemistry and Technology.** 1ed. New York: Marcel Dekker, 1983.

POKORNY, P.; SZELAG, P.; NOVAK, M.; MASTNY, L. and BROZEK, V. **Thermal Stability of Phosphate Coatings on Steel.** Metalurgija, v. 54, p. 489-492, 2015.

POLETTTO, M.; PISTOR, V. and ZATTERA, A. J. **Cellulose - Fundamental Aspects.** Croatia: Intech, 2013a.

POLETTTO, M. and ZATTERA, A. J. **Materials produced from plant biomass. Part III: degradation kinetics and hydrogen bonding in lignin.** Materials Research, v. 16, p. 1065-1070, 2013b.

PRASAD, S. and TYAGI, A. K. **Review Article - Ginger and Its Constituents: Role in Prevention and Treatment of Gastrointestinal Cancer.** Gastroenterology Research and Practice, v. 2015, Article ID 142979.

QIAN, W.; LI, X. Z.; WU, Z. P.; LIU, Y. X.; FANG, C. C. and MENG, W. **Formulation of Intumescent Flame Retardant Coatings Containing Natural-Based Tea Saponin.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 63, p. 2782-2788, 2015.

RAKOTOMALALA, M.; WAGNER, S. and DORING, M. **Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications.** Materials, v. 3, p. 4300-4327, 2010.

REIS, N.; FRANCA, A. S. and OLIVEIRA, L. S. **Discrimination between roasted coffee, roasted corn and coffee husks by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy.** LWT - Food Science and Technology, v. 50, p. 715-722, 2013.

REN, D.; SONG, Z.; LI, L.; LIU, Y.; JIN, F. and HUO, Z., **Production of 2,5-hexanedione and 3-methyl-2-cyclopenten-1-one from 5-hydroxymethylfurfural**. *Green Chemistry*, v. 18, p. 3075-3081, 2016.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C. and ABRANTES, J. C. C. **Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete**. *Ibracon Structures and Materials Journal*, v. 8, p. 529-546, 2015.

RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; DE SOUSA, C. A. C.; ALMEIDA, F. C. R.; CUNHA, M. P. T.; LOURENÇO, M. Z. and HELENE, P. **Corrosão em estruturas de concreto armado - Teoria, controle e métodos de análise**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

RIMDUSIT, S.; THAMPRASOM, N.; SUPPAKARN, N.; JUBSILP, C.; TAKEICHI, T. and TIPTIPAKORN, S. **Effect of Triphenyl Phosphate Flame Retardant on Properties of Arylamine-Based Polybenzoxazines**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, p. 1074-1083, 2013.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J. and IMAM, S. H. **Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior**. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, p.83-92, 2010.

ROWELL, R.M. **Wood chemistry and wood composites**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

SÁNCHEZ, G.; BRITO, Z.; MUJICA, V. and PERDOMO, G. **The thermal behaviour of cured epoxy-resins. The influence of metallic fillers**. *Polymer Degradation Stability*, v. 40, p. 109-114, 1993.

SANTORO, P. A. **Uma análise de espectros de impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala**. 2014. 89. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts** 3 ed. New York: Wiley, 2001.

SORATHIA, U.; and BECK, C. **Fire protection of glass/vinyl ester composites for structural applications**. *Proceedings of the 41st International SAMPE Symposium and Exposition*, v. 41, p. 687-697, 1996.

SORATHIA, U.; ROLLHAUSER, C. M.; CHARLES, M.; and HUGHES, W. A. **Improved fire safety of composites for naval applications**. *Fire and Materials*, v. 16, p. 119-125, 1992.

SOUZA, M. M. de; DE SÁ, S. C.; ZMOZINSKI, A. V.; PERES, R. S.; and FERREIRA, C. A. **Biomass as the Carbon Source in Intumescent Coatings for Steel Protection against Fire**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, p. 11961–11969, 2016.

STAGGS, J. E. J.; CREWE, R. J.; and BUTLER, R. **A theoretical and experimental investigation of intumescent behavior in protective coatings for structural steel.** Chemical Engineering Science, v. 71, p. 239-251, 2012.

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; MICHAIOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; and LAPPAS, A. A. **A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 105, p. 143–150, 2014.

TAVAKOLI, H.; SHAHRABI, T.; and HOSSEINI, M. G. **Synergistic effect on corrosion inhibition of copper by sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) and 2-mercaptobenzoxazole.** Materials Chemistry and Physics, v. 109, p. 281–286, 2008.

TITELMAN, G. I.; GELMAN, V.; BRON, S.; KHALFIN, R. L.; COHEN, Y.; and BIANCOPELED, H. **Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide.** Carbon, v. 43, p. 641-649, 2005.

TRIVEDI, M. K.; BRANTON, A.; TRIVEDI, D.; NAYAK, G.; BAIRWA, K.; and JANA, S. **Physicochemical and Spectroscopic Characterization of Biofield Treated Triphenyl Phosphate.** American Journal of Applied Chemistry, v. 3, p. 168-173, 2015.

ULLAH, S.; AHMAD, F.; and YUSOFF, P.S.M.M. **Effect of Boric Acid and Melamine on the Intumescent Fire-Retardant Coating Composition for the Fire Protection of Structural Steel Substrates.** Journal of Applied Polymer Science, v. 128, p. 2983-2993, 2013.

ULMAN, A. **Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers.** Chemical Reviews, v. 96, p. 1533-1554, 1996.

VANNIER, A.; DUQUESNE, S.; BOURBIGOT, S.; CASTROVINCI, A.; CAMINO, G.; and DELOBEL, R. **The use of POSS as synergist in intumescent recycled poly(ethylene terephthalate).** Polymer Degradation and Stability, v. 93, p. 818-826, 2008.

VAN VLACK, L. **Princípios de Ciência dos Materiais.** São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 2000.

VOORT, G. F. V. **Metallography: Principles and Practice.** 1 ed. USA: McGraw-Hill, 1984.

WANG, J. **The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coatings applied to steel structures.** Journal of Coatings Technology and Research, v. 13, p. 143-157, 2016.

WANG, L. L.; WANG, Y. C.; YUAN, J. F.; and LI, G. Q. **Thermal conductivity of intumescent coating char after accelerated aging.** Fire and Materials, v. 37, p. 440-456, 2013.

WANG, X.; YASUKAWA, E.; and KASUYA, S. **Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries: I. Fundamental properties.** Journal of the Electrochemical Society, v. 148, p. A1058-A1065, 2001.

WANG, Z.-Y.; HAN, E.-H.; and KE, W. **Fire-resistant effect of nanoclay on intumescent nanocomposite coating.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, p. 1681-1689, 2007.

WEIL, E. D. **Fire-protective and flame-retardant coatings – a state-of-the-art review.** *Journal of Fire Sciences*, v.29, p. 259-296, 2011.

WHITE, J. J. R.; and TURNBULL, A. **Surface Degradation of Polymeric Materials.** *Journal of Materials Science*, v. 29, p. 584-613, 1994.

WILLIAMS, J. G. **Fracture Mechanics of Polymers and Adhesives.** Chichester (U.K.): Ellis Horwood, 1987.

WLADYKA-PRZYBYLAK, M.; and KOZLOWSKI, R. **The Thermal Characteristics of Different Intumescent Coatings.** *Fire and Materials*, v. 23, p. 33-43, 1999.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** 1 ed. 1 reimpressão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (edusp), 2013.

YEW, M. C.; and RAMLI SULONG, N. **Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel.** *Materials and Design*, v. 34, p. 719-724, 2012.

YUAN, X.-Z.; SONG, C.; WANG, H.; and ZHANG, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications.** 1 ed. Londres: Springer, 2010.

ZHANG, R.; XIAO, X.; TAI, Q.; HUANG, H.; and HU, Y. **Modification of lignin and its application as char agent in intumescent flame-retardant poly(lactic acid).** *Polymer Engineering & Science*, v. 52, p. 2620-2626, 2012.

ZHANG, Y.; WANG, Y. C.; BAILEY, C. G.; and TAYLOR, A. P. **Global modelling of fire protection performance of intumescent coating under different cone calorimeter heating conditions.** *Fire Safety Journal*, v. 50, p. 51-62, 2012.

ZHAO, X.; ZHU, H.; CHEN, J.; and AO, Q. **FTIR, XRD and SEM Analysis of Ginger Powders with Different Size.** *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 39, p. 2017–2026, 2015.

ZHU, B.; LAM, J. C. W.; YANG, S.; and LAM, P. K. S. **Conventional and emerging halogenated flame retardants (HFRs) in sediment of Yangtze River Delta (YRD) region, East China.** *Chemosphere*, v. 93, p. 555-560, 2013.

APÊNDICE – Exemplo do cálculo do PVC de uma tinta (Amostra GgbTPP)

GgbTPP			
	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	Volume (cm ³)
Resina Araldite 488 N-40-1	62,7744 ^a	0,96	65,39
Gengibre	5,41	0,803	6,737235367
Casca de Café	0	0,4648	0
Tanino	0	1,3724	0
Tanato de Ferro	0	1,386	0
Tanato de Cobre	0	1,8331	0
Melamina	5,41	1,57	3,445859873
Ácido Bórico	5,41	1,44	3,756944444
Trifenil Fosfato	3	1,18	2,542372881
Fosfato de zinco	0	3,3	0
Dióxido de titânio	5,42	4,23	1,281323877
		Volume Pigmentos	17,76373644 ^b
		Volume Total	83,15373644 ^c
		PVC	21,36252344 ^d

^a A massa de resina pesada foi de 130,78 g, mas para o cálculo é considerado apenas a massa de resina seca (o que corresponde a 48% da massa pesada, conforme o que é indicado pelo fabricante).

^b O volume dos pigmentos corresponde não só ao volume dos próprios pigmentos, mas a soma dos volumes dos pigmentos e cargas presentes.

^c O volume total é dado pela soma do volume dos pigmentos e do volume da resina.

^d Como indicado pela fórmula presente no item 3.1.3 (pg. 31), o PVC é dado pela razão entre o volume de pigmentos e o volume total.

ANEXO A – Ficha de especificação do anticorrosivo PZ20 (SNCZ)



Société Nouvelle des Couleurs Zinciques
Paris – França

REV:31/10/1997

The Leading Manufacturer of Anticorrosive Pigments Word Wide

SNCZ / Técnica / Boletins Técnicos Portugues / Fosfato Zinco – PZ 20

FOSFATO de ZINCO TETRA-HIDRATADO PZ 20

Tradução
Interpretativa,
na Dúvida
Consulte
Original!

A **SNCZ** foi um dos primeiros produtores a recomendar o uso de Fosfato de Zinco como um agente anticorrosivo, e na atualidade é considerada como um dos maiores fornecedores.

Este produto está no momento com ótima aceitação e bem estabelecido no mercado, onde também atua como complemento de outros agentes anticorrosivos e particularmente em relação às exigências de saúde e segurança.

Entretanto, a performance do Fosfato de Zinco nunca será equivalente a dos anticorrosivos à base de cromatos. Assim vários fosfatos modificados e ativados têm sido desenvolvidos para atender às exigências dos cromatos de zinco e bário.

As propriedades específicas desses fosfatos denominados em nossa linha como Phosphinox PZ 06, Phosphinal PZ 04 e Novinox PZ 02 estão contidas nos informativos exclusivos de cada produto.

INFORMAÇÕES BÁSICAS

Tipos: PZ 20	Micronizado
Classificação Alfandegária	28352990 II. 12,5 %
Embalagem Unitária	Sacos de 25 kg. Paletes de exportação com 1000 kg.
Armazenagem	Em ambiente seco. No caso de sacos abertos mantenha-os bem fechados.

ESPECIFICAÇÃO

Aparência	Pó Branco Não Higroscópico
Fórmula	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
pH em Susp. Aquosa – ISO 787/9	6,5 (+/-1)
Água de Cristalização (1h.a 600 °C)	15,7%
Zn (após calcinação a 600 °C)	50% (+/-2)
PO ₄ (após calcinação a 600 °C)	48,0% (+/-2)

Adexim-Comexim

Av. Casa Verde, 1758 – Casa Verde – SP – 02520-100

Tel 55 11 3966 3155 – SAC 0800 704 3150 - Fax 55 11 3965 4729

E-mail: atendimento@adexim-comexim.com.br – Site: www.adexim.comexim.com.br



Société Nouvelle des Couleurs Zinciques
Paris – França

REV:31/10/1997

The Leading Manufacturer of Anticorrosive Pigments Word Wide

PROPRIEDADES FÍSICAS

Peso Específico – ISO 787/10	3,3
Absor�o de Oleo (cm ³ /100g) - ISO 787/5	27 (+/-5)
Resíduo # 325 (45 micra) – ISO 787/7	0,05 máx.
Tamanho Médio Partículas - Laser	4,5 micra
Fineza Hegman - ISO 1524	5,5

PROPRIEDADES QUÍMICAS

- O **PZ 20** não   oxidante.
- O **PZ 20**   muito eficiente nas áreas de passiva o do ferro.
- Oferece resultados superiores em substratos corroídos.
- Fosfatos e cromatos possuem um efeito sinergético quando usados em conjunto.
- Fosfato de zinco   superior em condi o de baixo pH (3-4) e em ambientes anódicos devido   sua hidrólise, quando gera complexos de fosfatos.

ADESÃO e ANTI-CHALKING

O fosfato de zinco apresenta propriedades únicas como agente de adesão (ou agente ligante). Promove a adesão da tinta em superfícies ferrosas e entre as camadas dos revestimentos.

ESTABILIDADE

Um estudo de absor o comprovou que a estabilidade do fosfato de zinco encontra-se na forma tetra-hidratada. A forma desidratada corresponde a um estado de transi o, entretanto   particularmente instável.

Nosso tipo **PZ 20** não   higroscópico.

Por atender certas exigências do mercado e a especifica o da norma britânica, o fosfato de zinco desidratado encontra-se também disponível.

USO UNIVERSAL

Nosso fosfato de zinco   livre de sais alcalinos e óxidos de zinco, permitindo assim seu uso universal.

Pode ser usado com óleos secativos, alquídicas curtas ou longas em óleo, vernizes fenólicos, sistemas de borrachas cloradas, dispersões aquosas, adesivo automotivo.

Devido o fosfato de zinco possuir baixo poder de cobertura, nós podemos obter várias tonalidades de primers anticorrosivos através da adi o de pigmentos coloridos.

NOTA

Como orienta o para testes, a **SNCZ** oferece dados sobre a utiliza o do produto com base em estudos em seus laboratórios.

Consulte o disquete "Fórmulas Orientativas Anticorrosivas".

Operamos através de fornecimento local e armazém alfandegado.

Adexim-Comexim

Av. Casa Verde, 1758 – Casa Verde – SP – 02520-100

Tel 55 11 3966 3155 – SAC 0800 704 3150 - Fax 55 11 3965 4729

E-mail: atendimento@adexim-comexim.com.br – Site: www.adexim.comexim.com.br



SNCZ



Líder Mundial em Anticorrosivos

Fosfatos
Fosfatos Modificados
Terras Alcalinas
Polifosfatos
Ecológicos
Cromatos Especias

Líder Mundial em Anticorrosivos Linha Completa de Inibidores de Corrosão

Fosfato Zinco e Fosfatos Modificados

Fosfato Zinco PZ 20 – Inibidor de corrosão Atômico de uso universal. Estável e não higroscópico. Facilmente disperso. A sua baixa solubilidade torna-o compatível com diversos sistemas de resinas base solvente e água. Recomendado inclusive para aplicação em Coil Coating (normalmente associado ao Novinox XCA 02). Líder mundial de vendas. Ótimo custo/benefício.

Teor de adição recomendado de 5-12% em peso sobre o total da formulação e um PVC de 20 a 40% .

Novinox ACE 20 - Alternativa ecológica ao Fosfato Zinco - *Eco-Friendly*™

Inibidor de corrosão recomendado para diversas aplicações base água ou solvente, inclusive Coil Coating. Estável e não higroscópico. Facilmente disperso. Apresenta a mesma performance do Fosfato Zinco PZ 20. Desenvolvido para atender as regulamentações ambientais na Eur qua.

Teor de adição recomendado de 5-12% em peso sobre o total da formulação e um PVC de 20 a 40% .

Novinox PZ 02 - Fosfato Zinco organicamente modificado Atômico para ser mais reativo do que o Fosfato Zinco principalmente em sistemas PU e alquídico. Estável e não higroscópico. Facilmente disperso. O ativador orgânico proporciona solubilidade superior nos estágios iniciais da corrosão, gerando dessa maneira, maior reatividade e proteção.

Teor de adição recomendado de 5-12% em peso sobre o total da formulação.

Phosphinal PZ 04 - Fosfato Zinco e Alumínio Atômico desenvolvido para proporcionar superior durabilidade e resistência anticorrosiva. Estável e não higroscópico. Facilmente disperso. Recomendado para diversas aplicações em sistemas base água e solvente. Especificamente adaptado para resinas epóxi. Teor de adição recomendado de 5-12% em peso sobre o total da formulação.

Phosphinox PZ 06 – Fosfato Zinco modificado Atômico mais reativo que o Fosfato Zinco principalmente em sistemas PU e alquídico. Estável e não higroscópico. Facilmente disperso. Alternativa atômica aos cromatos. Substitui cromato com sucesso em aplicação wash primer.

Teor de adição recomendado de 5-12% em peso sobre o total da formulação.

Novinox PPS 10 - Fosforilato de Estrôncio, Cálcio e Zinco Atômico.

Oferece superior proteção anticorrosiva. Estável e não higroscópico. Facilmente disperso.

Especialmente formulado para tirar vantagem das ações complementares de cada um dos componentes da composição. Amplamente compatível com sistemas de resinas base água e solvente.

Teor de adição recomendado de 5-12% em peso sobre o total da formulação.

	Fosfato Zn PZ 20	Novinox ACE 20	Novinox PZ 02	Novinox PZ 04	Novinox PZ 06	Novinox PPS 10	Normas
Peso específico	3.3	3.2	3.4	2.7	3.4	3.3	ISO 787/10
Absorção óleo (cm ² /100g)	27	27	24	35	24	19	ISO 787/5
pH (10%)	6.5	7	7	6.8	7.0	8.0	ISO 787/9
Fineza Hegman	5.5	5.5	5	5	5	6	ISO 1524
D50 (micron)	4.5		5	5	5	5	Laser

Fosfatos Terras Alcalinas e Polifosfatos

Novinox PAT 15 - Fosfato de Magnésio - *Eco-Friendly*™

Inibidor de corrosão desenvolvido para formulação de revestimentos Coil Coatings isentos de cromatos. Estável e não higroscópico. Facilmente disperso. Compatível com sistemas PU e PE/melamina para Coil Coatings. Usado em associação com Novinox XCA 02.

Teor de adição recomendado de 5-12% em peso sobre o total da formulação e baixo PVC.

Novinox PAT 30 - Fosfato de Magnésio - *Eco-Friendly*™

Devido a sua superior solubilidade comparativamente ao Fosfato de Zinco, o Novinox PAT 30 será mais reativo nos estágios iniciais da corrosão. Compatível com resinas base água e solvente. A melhor performance é atingida em sistema alquídico base solvente.

Teor de adição recomendado de 5-12% em peso sobre o total da formulação e baixo PVC.

Novinox PAZ - Polifosfato de Zinco Alumínio.

Inibidor de corrosão adequado para diversas aplicações, inclusive Coil Coating. Estável e não higroscópico. Facilmente disperso. Compatível com várias resinas, sistemas base água e solvente. Excelente alternativa ao Cromato de Estrôncio em Coil Coatings.

Teor de adição recomendado de 5-10% em peso sobre o total da formulação.

Novinox PAM - Polifosfato de Alumínio e Magnésio - ^{ISO} Ecofriendly™

Inibidor de corrosão adequado para diversas aplicações, inclusive Coil Coating. Estável e não higroscópico. Facilmente disperso. Desenvolvido como alternativa ao Cromato de Estrôncio em aplicações Coil Coating. Compatível com sistemas PU e PE/m.Élamina. Excelente performance anticorrosiva em Coil Coatings. Teor de adição recomendado de 5-10% em peso sobre o total da formulação.

Novinox PAS - Polifosfato de Estrôncio e Alumínio - ^{ISO} Ecofriendly™

Inibidor de corrosão adequado para diversas aplicações. Estável e não higroscópico. Facilmente disperso. Compatível com várias resinas, sistemas base água e solvente. Excelente alternativa ao Cromato de Estrôncio em Coil Coatings. Teor de adição recomendado de 5-10% em peso sobre o total da formulação.

	Novinox PAT 15	Novinox PAT 30	Novinox PAZ	Novinox PAM	Novinox PAS	Normas
Peso específico	2.2	2.1	3.0	2.6	2.8	ISO 787/10
Absorção de óleo (cm ² /100g)	45	26	31	50	35	ISO 787/5
pH (10%)	8.2	7.8	6.5	9.5	5.0	ISO 787/9
Fineza Hegman	—	—	5	5	5	ISO 787/7
# 45 µm (%)	0.05	0.05	—	0.05	—	ISO 1524
D50 (micron)	—	—	—	4	—	Laser

Silica Modificada

Novinox XCA 02 - Silica modificada com cálcio - ^{ISO} Ecofriendly™

Inibidor de corrosão especialmente para Coil Coating. Substituto ecológico e não tóxico ao Cromato de Estrôncio. Estável e facilmente disperso. Compatível com sistemas PU e PE/melamina. Oferece excelente performance anticorrosiva em Coil Coatings aplicadas sobre HDGS, galvan, galvalume e CRS. Pode ser usado isoladamente ou em associação com Fosfato Zinco PZ 20, Novinox XCA 02 ou Novinox PAT 15.

	Novinox XCA 02
Peso Específico	2.1
Absorção de Óleo (ml/100g)	62 ± 15
pH (10%)	7 ± 1
D50 Tamanho Médio Partículas	3.9 µm
D99 Top Cut	12 µm
Fineza Hegman	6 µm
	ISO 787/10
	ISO 787/5
	ISO 787/9
	Laser granulometry
	Laser granulometry
	ISO 787/5

Linha de Cromatos

Cromato de Zinco CZ 20 - Cromato de zinco e potássio de alta performance anticorrosiva em meio ácido ou alcalino. Baixa formação de pó. Usado em atmosferas severamente corrosivas. Reage com sistemas de alta concentração de grupos carboxílicos (CO₂H). Promove adesão do veículo sobre substratos metálicos. O poder oxidante do Cromato Zinco CZ 20 melhora a resistência a corrosão bacteriana.

Tetraoxicromato de Zinco TC 20 - Estável até 160-180°C e não higroscópico. Facilmente disperso. Baixa formação de pó. Básico e muito reativo com vários sistemas de resinas. Especialmente recomendado para aplicação em shop primers e wash primers para proteção do aço e alumínio.

Cromato de Bário M 20 - Estável até 600° C e não higroscópico. Baixa formação de pó. Compatível com a maioria dos veículos inclusive os hidrossolúveis. Recomendado para revestimentos resistentes a altas temperaturas. Facilmente disperso. Estável em uma ampla faixa de pH (3-11).

Cromato de Estrôncio L 203E - Estável e não higroscópico. Perfeitamente estável até 250° C. Facilmente disperso. Baixa formação de pó. Compatível com diversos sistemas de resinas. Efeito evitar a corrosão do aço, aço galvanizado e ligas de alumínio. Alta performance em meio alcalino ou ácido. Especificamente indicado para **Coil Coating** e revestimentos **Aerospaciais**. Promove a adesão do veículo sobre o substrato metálico e reduz a corrosão rlfirme.

	Cromato Zinco CZ 20	Tetra Oxicromato Zinco TC 20	Cromato Estrôncio L 203E	Cromato Bário M 20	Normas
Peso específico	3.5	3.6	3.9	4.4	ISO 787/10
Absorção de óleo (cm ² /100g)	22	35	24	17	ISO 787/5
pH (10%)	—	—	7.5	—	ISO 787/9
Fineza Hegman	5.5	5.5	6	5	ISO 1524
D50 (micron)	2.5	3.5	2	2.5	Laser

	ZINC PHOSPHATES		MODIFIED ZINC PHOSPHATES					ZINC FREE PHOSPHATES				POLYPHOSPHATES			ION EXCHANGED SILICA
	PZ20	PZW2	ACE20	PZ02	PZ04	PZ06	PPS10	PCO1	PAT15	PAT90	PAZ	PAM	PAS	XCA02	
Short Oil Alkyd	★★★	★★	★★★	nr	★★	nr		★			nr				
Medium oil Alkyd	★★	★★	★★★	★★★	★★★	★★★	★★★	★		★★	★★				
Long oil Alkyd	★★	★★	★★	★★	★★	★★	★★	★	★★	★★	★★				
2K Epoxy	★★	★★	★★	★★	★★	★★	★★	★★	nr	nr	★★	★★	★★	★	
High Solid Epoxides	★★	★★	★★	★★	★★	★★	★★	★★	nr	nr	nr	★★	★★		
Epoxy Ester	★★	★★	★★	nr	★★	★★	★★	★★	nr	nr	★★	★★	★★		
PU	★★	★★	★★	★★	★★	★★	★★	★	★	★	★★	★★	★★	★	
Water reducible Alkyd	★★		nr	★★	★	★★	★★		nr	nr		nr			
Alkyd emulsion	★★		★★	★★	★	★★	★★	★★	★	★	★★	★★			
Epoxy Ester	★★		★★	★★	★	★★		★★	★		nr	★★	★★		
2K Epoxy	★★		★★	nr	★★	nr	★★	★	nr	★	nr	nr		★	
Acrylics and Modified acrylics	★★		★★	★★	★★	★★	★★	★		★★	nr	nr		★	
Wash primers	★		★	nr	nr	★★	nr	nr	nr	nr	★★	nr	★		
Polyester						★	★								
Silicone													★★		
Epoxy		★			★		★	★			★			★	
Coil Coatings	★★★	★★★	★★★	★★★	★★★	★★★	nr	nr	★★★	★★★	★★★	★★★	★★★	★★★	

Excellent: ★★★ Good: ★★ Possible: ★ Not yet tested: ____ Not recommended: nr *; Normally used in association with other pigments (ex: ion exchanged silica) : Not hazardous to the environment
 The information contained herein is based upon our current knowledge and experience, but without liability. The user has to check the suitability of each product.



Mais Informações
 desenvolvimento@adexim-comexim.com.br
 www.adexim-comexim.com.br
 Fone.: 3966-3155