

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

***ENGENHEIRO CARLOS HENRIQUE MICHELIN BERALDO***

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS INTUMESCENTES A BASE DE RESINAS  
BENZOXAZINA E EPÓXI: AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA O FOGO  
APÓS EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV**

**Porto Alegre  
2019**

***ENGENHEIRO CARLOS HENRIQUE MICHELIN BERALDO***

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS INTUMESCENTES A BASE DE RESINAS  
BENZOXAZINA E EPÓXI: AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA O FOGO  
APÓS EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de 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***

**Porto Alegre  
2019**

***ENGENHEIRO CARLOS HENRIQUE MICHELIN BERALDO***

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS INTUMESCENTES A BASE DE RESINAS  
BENZOXAZINA E EPÓXI: AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA O FOGO  
APÓS EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV**

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

---

**Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira**  
**Orientador**

---

**Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann**  
**Coordenador do PPG3EM**

**Aprovado em: 20/02/2019**

**BANCA EXAMINADORA**

**Dr<sup>a</sup>. Carmem Rosane Isse Gomes – SENAI-CETEP-OS**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Coser – Faculdade Meridional (IMED)**

**Dr<sup>a</sup>. Raiane Valenti Gonçalves – PUCRS**

## TRABALHOS PUBLICADOS

### Trabalhos completos em Congressos

- BERALDO, C. H. M.; CARVALHO, V. C. A.; BALDISSERA, A. F.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Revestimentos intumescentes contendo grafite expansível para proteção passiva contra o fogo.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23º CBECiMat), Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.
- BERALDO, C. H. M.; CARVALHO, V. C. A.; BALDISSERA, A. F.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Efeito da combinação melamina-grafite expansível na proteção antichama em revestimentos intumescentes.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23º CBECiMat), Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.
- BERALDO, C. H. M.; CARVALHO, V. C. A.; BALDISSERA, A. F.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Influência da lignina na proteção térmica de revestimentos intumescentes a base de benzoxazina.** 7º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul (7º INOVTEC), Sapucaia do Sul, Brasil, 2018.
- BERALDO, C. H. M.; CARVALHO, V. C. A.; BALDISSERA, A. F.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. **Morfologia da camada carbonosa em revestimentos intumescentes com lignina.** 7º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul (7º INOVTEC), Sapucaia do Sul, Brasil, 2018.
- CARDOSO, A. P.; SÁ, S. C.; BERALDO, C. H. M.; FERREIRA, C. A. **Avaliação da eficiência do trifetil fosfato e do APP como fontes de fósforo em revestimentos intumescentes.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23º CBECiMat), Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.
- CARDOSO, A. P.; SÁ, S. C.; BERALDO, C. H. M.; FERREIRA, C. A. **Avaliação da lignina e do pentaeritritol como fonte de carbono em tintas intumescentes.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23º CBECiMat), Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.

### **Artigos submetidos**

- BERALDO, C. H. M.; BALDISSERA, A. F.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. *A new benzoxazine-based intumescent coating for passive protection against fire*. Progress in Organic Coatings. AGUARDANDO DECISÃO FINAL, 2019.
- BALDISSERA, A. F.; SILVEIRA, M. R. S.; BERALDO, C. H. M.; TOCCHETTO, N. S.; FERREIRA, C. A. *Polymeric organic coatings based on PANI-ES and PANI-ES/APP for fire protection*. Journal of Materials Research and Technology, 2018.

### **Artigo para submissão**

- BERALDO, C. H. M.; BALDISSERA, A. F.; SILVEIRA, M. R. S.; FERREIRA, C. A. *Influence of POSS addition on UV-protection in intumescent coatings based on benzoxazine and epoxy resins*. Industrial & Engineering Chemistry Research. SENDO REDIGIDO, 2019.

Dedico este trabalho à minha família,  
que é meu porto seguro e sempre me  
apoiou e incentivou.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, por sempre estar comigo nas minhas mais loucas (e muitas vezes, de última hora) decisões. Obrigado por todo o amor e pela compreensão nos meus momentos de ausência. Carlos (pai), Neusa Elisabete (mãe) e Carlos Eduardo (irmão), vocês são tudo para mim.

À minha avó Neusa Maria, minha cunhada Natália e ao mais novo membro da família, Enrico (sobrinho). Obrigado por me divertirem e prestarem apoio sempre que foi necessário.

Aos meus avós Vasco João e Ângela (Lina), que mesmo ausentes fisicamente do nosso plano, foram de extrema importância durante toda a minha vida.

Ao professor e orientador Carlos Arthur Ferreira, por todo o auxílio e compartilhamento de uma pequena fração de todo o seu conhecimento.

Ao Mauro Ricardo e Alessandra, que além de colegas são amigos, por todo o auxílio durante a realização deste trabalho.

Aos técnicos e amigos do Lapol, Nicolle e Sara, pela realização dos ensaios de TGA, MCC e FTIR. Agradeço também à Márcia (Lacer) pelos ensaios de DRX.

Ao Lacor por disponibilizar o simulador de intempéries.

Aos colegas e amigos da sala 111, Stéphanie, Andreza, Alessandra, Mauro, Marcela, Jéssica, Adriana, Matheus, Aninha, Fernanda, Victória, Felipe e Débora, por todos os momentos de descontração, chimarrão e café.

A todos os colegas e amigos do Lapol, em especial à Déa Bercini, Ana Kelly, Neymar (Eduardo), Augusto e Charon, pela amizade, conselhos e momentos de descontração.

Ao Frederico e Cristiano, no longínquo CT, por compartilharem o espaço deles durante a realização dos nossos ensaios de queima das tintas.

Ao Maicon Basso dos Santos, por aguentar muitas reclamações, sempre estar disposto a me dar conselhos e ser presente no meu cotidiano (mesmo que em cidades diferentes).

À professora Franciele Bernard (PUCRS), pela realização dos ensaios de FTIR das tintas.

À UFRGS e ao PPGE3M, pela excelente qualidade de ensino e pela disponibilização do espaço para a realização deste projeto de mestrado.

À CAPES, pelo financiamento do projeto.

À Huntsman, pelo fornecimento da resina benzoxazina e do componente Jeffamine ED-600.

À Nacional de Grafite, pelo fornecimento do grafite expansível.

A todos os meus amigos (as) que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.



*“Não sabendo que era impossível,  
foi lá e fez.”  
Jean Cocteau*

## RESUMO

O aço, material amplamente utilizado no setor da construção civil, começa a perder suas propriedades mecânicas quando exposto a temperaturas próximas a 500 °C, sendo necessária a sua proteção. Uma alternativa eficiente para a proteção de substratos metálicos contra o fogo é o uso de tintas intumescentes. Em alguns casos, essas tintas intumescentes serão aplicadas em objetos externos como containers de navios, sendo expostas às intempéries, como a radiação solar. A resina epóxi vem sendo utilizada nas tintas intumescentes por apresentar boas propriedades de aderência, resistência química, térmica e a solventes. Já a benzoxazina é um tipo de resina fenólica de grande interesse para a engenharia aeroespacial porque exhibe inerentemente propriedades retardantes de chama. No presente trabalho foi realizado o desenvolvimento de tintas intumescentes a base de resinas benzoxazina e epóxi, onde foi avaliada a influência da exposição dos filmes ao envelhecimento ultravioleta (UV) na resistência contra o fogo. As formulações propostas foram aplicadas em substratos de aço e expostas a testes de queima. As tintas foram caracterizadas por microcalorimetria de combustão, análise termogravimétrica e infravermelho por transformada de Fourier. As camadas carbonosas foram analisadas por microcalorimetria de combustão, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. As tintas expostas ao envelhecimento UV foram caracterizadas por infravermelho por transformada de Fourier e posteriormente a eficiência protetora foi avaliada pelo ensaio de queima. Foi observado que a adição de melamina nas formulações a base de benzoxazina levaram à formação de uma camada carbonosa porosa e não-coesa, diminuindo a eficiência antichama. A adição simultânea de melamina e grafite expansível favoreceu a proteção antichama das formulações a base de epóxi. Os resultados do microcalorimetria de combustão evidenciaram que as formulações a base de benzoxazina liberaram menor quantidade de calor quando foram carbonizadas, comparadas às de base epóxi. A exposição ao envelhecimento UV diminuiu a resistência à chama para todas as formulações expostas. Porém, não houve diferença significativa nas placas revestidas com as formulações contendo o composto dodecafenil POSS.

Palavras-chave: Revestimentos intumescentes. Benzoxazina. Epóxi. Envelhecimento UV.

## ABSTRACT

*Steel, widely used in the civil construction sector, has its mechanical strength affected when exposed to temperatures close to 500 °C. Its protection is a requirement for these applications. An effective alternative for the protection of metallic substrates is the use of intumescent coatings. In some cases, these types of coatings are applied to external objects such as ship containers, being exposed to the weather, such as solar radiation. Epoxy resins are the most used in intumescent coatings, as it exhibits good adhesion, chemical, thermal and solvent resistances. Benzoxazine is a type of phenolic resin of great interest for aerospace engineering because it inherently presents flame-retardant properties. In the present work it was developed intumescent coatings based in benzoxazine and epoxy resins and it was evaluated the effects of UV-aging on flame resistance. Steel plates were covered with intumescent coatings and exposed to burning tests. The coatings were characterized by microcalorimetry of combustion, thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared. The carbon chars were analyzed by microcalorimetry of combustion, optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The paints exposed to UV-aging were characterized by Fourier transform infrared and then to the burning test. The addition of melamine in benzoxazine-containing formulations leads to the formation of a porous and non-cohesive char, reducing the anti-flame efficiency. The simultaneous addition of melamine and expandable graphite favorized the formation of a porous and cohesive char on epoxy-containing formulations, increasing the flame protection. The microcalorimetry of combustion results showed that the benzoxazine-containing formulations released less heat quantity when carbonized, compared to the epoxy-containing ones. Exposure to UV-aging has decreased the flame resistance for all formulations exposed. However, the plates coated with the formulations containing the compound dodecaphenyl POSS were the less affected by UV radiation.*

*Keywords: Intumescent coatings. Benzoxazine. Epoxy. UV-aging.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Posicionamento do dispersor, levando a formação de um vórtice. Adaptado de (LINHARES, 2016).....	24
<b>Figura 2.</b> Exemplos de monômeros da benzoxazina. Adaptado de (ISHIDA, 2011).....	24
<b>Figura 3.</b> Reação de síntese da benzoxazina (ISHIDA, 2011). ....	25
<b>Figura 4.</b> DSC de uma benzoxazina. Adaptado de (ISHIDA, 2011; KISKAN, 2018). ....	25
<b>Figura 5.</b> Grupo glicídila, característico da resina epóxi (JIN; LI; PARK, 2015).....	26
<b>Figura 6.</b> Síntese da resina epóxi (CALIXTO; CERVINI; CAVALHEIRO, 2008).....	26
<b>Figura 7.</b> Estrutura químicas das resinas epóxi DGEBA e Novolac. Adaptado de (JIN; LI; PARK, 2015).....	27
<b>Figura 8.</b> Esquema da reação de cura da resina epóxi por uma amina primária. (JIN; LI; PARK, 2015). ....	27
<b>Figura 9.</b> Influência do PVC em propriedades e geometria dos filmes secos. Adaptado de (CIULLO; ROBINSON, 2002). ....	28
<b>Figura 10.</b> Efeito do aumento da temperatura nas propriedades mecânicas do aço ASTM A36: (a) tensão de escoamento, (b) tensão máxima e (c) módulo de elasticidade. Adaptado de (TIDE, 1998). ....	29
<b>Figura 11.</b> Esquema do ciclo de combustão dos polímeros. Adaptado de (MALUCELLI <i>et al.</i> , 2014).....	31
<b>Figura 12.</b> Exemplos de POSS: (a) aminopropilisobutil POSS, (b) octaaminofenil POSS e (c) octafenil-bromado POSS. Adaptado de: (ZHANG; CAMINO; YANG, 2017).....	32
<b>Figura 13.</b> Imagem das wormlikes obtida por MEV evidenciado sua estrutura (a) geral e (b) detalhada. Adaptado de (BEREZKIN; POPOV; TOMKOVICH, 2017). ....	35
<b>Figura 14.</b> Espectro eletromagnético da luz solar. Adaptado de (WILSON; MOON; ARMSTRONG, 2012).....	36
<b>Figura 15.</b> Estrutura química dos componentes: (a) benzoxazina, (b) Jeffamine ED-600, (c) NPOSS e (d) DPOSS. Adaptado das fichas técnicas dos fornecedores. ....	40
<b>Figura 16.</b> Fluxograma da metodologia adotada. ....	41
<b>Figura 17.</b> Imagem fotográfica de: (a) contramolde utilizado para padronização da espessura dos revestimentos e (b) tinta aplicada sobre o substrato. ....	43
<b>Figura 18.</b> Sistema montado para o ensaio de queima. ....	44
<b>Figura 19.</b> Espectros de FTIR de: (a) benzoxazina sem agente de cura, (b) Jeffamine ED-600 e (c) benzoxazina com agente de cura. ....	49

<b>Figura 20.</b> Espectros de FTIR de: (a) epóxi sem agente de cura, (b) Aradur 450 e (c) epóxi com agente de cura. ....	50
<b>Figura 21.</b> Evolução da temperatura da face posterior à aplicação da chama na placa de aço sem revestimento. ....	51
<b>Figura 22.</b> Evolução da temperatura da face posterior à aplicação da chama nas placas de aço contendo as formulações à base de resina (a) benzoxazina e (b) epóxi. ....	52
<b>Figura 23.</b> Distribuição de temperatura das formulações à base de benzoxazina: (a) Sem-revestimento, (b) BP, (c) BM, (d) BG8, (e) BG12, (f) BMG6, (g) BMG12, (h) BGN e (i) BGD. ....	56
<b>Figura 24.</b> Distribuição de temperatura das formulações à base de epóxi: (a) Sem-revestimento, (b) EP, (c) EM, (d) EG8, (e) EG12, (f) EMG6, (g) EMG12, (h) EGN e (i) EGD. ....	57
<b>Figura 25.</b> Calor liberado <i>versus</i> temperatura: (a) resinas puras, (b) tintas à base de benzoxazina e (c) tintas a base de epóxi. ....	59
<b>Figura 26.</b> (a) Termogramas TGA e (b) curvas DTGA das formulações à base de resina benzoxazina. ....	61
<b>Figura 27.</b> (a) Termogramas TGA e (b) curvas DTGA das formulações à base de resina epóxi. ....	62
<b>Figura 28.</b> MO do topo das camadas carbonosas das formulações (a) BP, (b) BM, (c) BG8, (d) BG12, (e) BMG6, (f) BMG12, (g) BGN e (h) BGD. ....	66
<b>Figura 29.</b> MO do topo das camadas carbonosas das formulações (a) EP, (b) EM, (c) EG8, (d) EG12, (e) EMG6, (f) EMG12, (g) EGN e (h) EGD. ....	67
<b>Figura 30.</b> Imagem fotográfica da região analisada pela técnica de MEV. ....	68
<b>Figura 31.</b> Esquema da passagem de calor através da camada carbonosa. ....	68
<b>Figura 32.</b> Micrografias da porção central das camadas carbonosas das formulações com benzoxazina: (a) BM, (b) BG8, (c) BG12, (d) BMG6, (e) BMG12, (f) BGN e (g) BGD. ....	70
<b>Figura 33.</b> Micrografias da porção central das camadas carbonosas das formulações com epóxi: (a) EM, (b) EG8, (c) EG12, (d) EMG6, (e) EMG12, (f) EGN e (g) EGD. ....	72
<b>Figura 34.</b> Calor liberado pelas cinzas formadas das camadas carbonosas das formulações a base de resina (a) benzoxazina e (b) epóxi. ....	73
<b>Figura 35.</b> Calor liberado em diferentes regiões da camada carbonosa da formulação EGN. ....	74
<b>Figura 36.</b> Padrões de difração dos compostos presentes nas cinzas, identificados por (1) TiO <sub>2</sub> , (2) dolomita, (3) grafite, (4) fosfato de ferro, (5) fosfato de boro, (6) óxido de ferro III e (7) óxido de grafite. ....	76

<b>Figura 37.</b> Formulações à base de benzoxazina, sendo (a) BG12, (B) BGN, (c) BDG, (d) BG12 após envelhecimento UV, (e) BGN após envelhecimento UV e (f) BGD após envelhecimento UV.....	78
<b>Figura 38.</b> Formulações à base de epóxi, sendo (a) EMG12, (B) EGN, (c) EDG, (d) EMG12 após envelhecimento UV, (e) EGN após envelhecimento UV e (f) EGD após envelhecimento UV. ....	79
<b>Figura 39.</b> Espectro FTIR das formulações à base de benzoxazina com e sem exposição ao UV: (a) BG12, (b) BGN e (c) BGD. ....	81
<b>Figura 40.</b> Espectro FTIR das formulações à base de epóxi com e sem exposição ao UV: (a) EMG12, (b) EGN e (c) EGD.....	82
<b>Figura 41.</b> Comparação entre as amostras com e sem exposição ao envelhecimento UV no ensaio de queima das formulações à base de resina (a) benzoxazina e (b) epóxi. ....	83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Alguns dos componentes utilizados em tintas intumescentes. Adaptado de (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014).....	33
<b>Tabela 2.</b> Energias e comprimentos de ondas de diferentes tipos de radiação. Adaptado de (WYPYCH, 2015a). .....	36
<b>Tabela 3.</b> Energia de ligação em moléculas poliatômicas. Adaptado de (WYPYCH, 2015a). .....	37
<b>Tabela 4.</b> Componentes utilizados na formulação das tintas intumescentes. ....	39
<b>Tabela 5.</b> Formulações das tintas intumescentes. ....	42
<b>Tabela 6.</b> Principais vibrações de cada resina. ....	48
<b>Tabela 7.</b> Valores de expansão da camada carbonosa e temperaturas médias do ensaio de queima das amostras. ....	53
<b>Tabela 8.</b> Informações obtidas a partir dos gráficos de microcalorimetria.....	60
<b>Tabela 9.</b> Valores comparativos de THR das formulações.....	60
<b>Tabela 10.</b> Informações obtidas a partir dos termogramas e curvas DTGA.....	63
<b>Tabela 11.</b> Valor de calor total liberado pelas cinzas. ....	74
<b>Tabela 12.</b> Picos dos difratogramas com os ângulos e planos dos respectivos compostos identificados. ....	77
<b>Tabela 13.</b> Valores de expansão da camada carbonosa das formulações com e sem exposição ao envelhecimento UV. ....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
APP	<i>Amonium polyphosphate</i> (polifosfato de amônio)
CPVC	<i>Critical pigment volume concentration</i> (concentração de pigmentos em volume crítica)
DGEBA	Diglicidil éter de Bisfenol A
DPOSS	Dodecafenil POSS
DRX	Difração de raios-X
DSC	<i>Differential scanning calorimeter</i> (calorimetria exploratória diferencial)
DTGA	<i>Derivative thermogravimetric analysis</i> (derivada da análise termogravimétrica)
FTIR	<i>Fourier transform infrared</i> (infravermelho por transformada de Fourier)
HRR	<i>Heat release rate</i> (taxa de calor liberada)
MCC	Microcalorimetria de combustão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
NPOSS	N-fenilaminopropil POSS
pHRR	<i>Pick of heat release rate</i> (pico da taxa de calor liberado)
POSS	Poliedro oligomérico silsesquioxano
PVC	<i>Pigment volume concentration</i> (concentração de pigmentos em volume)
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)
THR	<i>Total heat release</i> (calor total liberado)
UV	Ultravioleta



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2. OBJETIVO</b> .....	22
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
3.1 TINTAS .....	23
<b>3.1.1 Resina benzoxazina</b> .....	24
<b>3.1.2 Resina epóxi</b> .....	26
<b>3.1.3 Concentração de pigmentos em volume (PVC)</b> .....	27
3.2 A AÇÃO DA TEMPERATURA NOS MATERIAIS .....	28
<b>3.2.1 Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas do aço</b> .....	28
<b>3.2.2 O ciclo da combustão dos polímeros</b> .....	29
<b>3.2.3 Os compostos retardantes de chama</b> .....	31
3.3 TINTAS INTUMESCENTES .....	32
<b>3.3.1 Componentes de um sistema intumescente</b> .....	32
<b>3.3.2 Mecanismo de intumescência</b> .....	33
<b>3.3.3 Uso do grafite expansível em tintas intumescentes</b> .....	34
3.4 A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA .....	35
<b>3.4.1 A degradação causada pela radiação ultravioleta</b> .....	36
<b>3.4.2 Efeito da radiação ultravioleta em polímeros e tintas</b> .....	37
<b>4. EXPERIMENTAL</b> .....	39
4.1 MATERIAIS .....	39
4.2 METODOLOGIA .....	40
<b>4.2.1 Preparação das tintas</b> .....	41
<b>4.2.2 Preparação das amostras</b> .....	43
<b>4.2.3 Caracterização das tintas</b> .....	43
<b>4.2.3.1 Ensaio de queima</b> .....	43
<b>4.2.3.2 Microcalorimetria de combustão (MCC)</b> .....	44

4.2.3.3 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	44
4.2.3.4 <i>Infravermelho por transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR/ATR)</i> .....	45
4.2.4 <b>Caracterização da camada carbonosa</b> .....	45
4.2.4.1 <i>Microscopia óptica (MO)</i> .....	45
4.2.4.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	45
4.2.4.3 <i>Medida da expansão da camada carbonosa</i> .....	45
4.2.4.4 <i>Microcalorimetria de combustão (MCC)</i> .....	46
4.2.4.4 <i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	46
4.2.5 <b>Envelhecimento ultravioleta</b> .....	46
4.2.5.1 <i>Infravermelho por transformada de Fourier por micro Refletância Total Atenuada (FTIR/micro-ATR)</i> .....	46
4.2.5.2 <i>Ensaio de queima</i> .....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	48
5.1 <b>CURA DAS RESINAS</b> .....	48
5.2 <b>CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS</b> .....	51
5.2.1 <b>Eficiência protetora contra o fogo</b> .....	51
5.2.2 <b>Calor liberado pelas tintas</b> .....	58
5.2.3 <b>Estabilidade térmica das tintas</b> .....	61
5.3 <b>CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA CARBONOSA</b> .....	64
5.3.1 <b>Morfologia da camada formada</b> .....	64
5.3.2 <b>Matéria orgânica remanescente do ensaio de queima</b> .....	73
5.3.3 <b>Presença de óxidos e compostos termicamente estáveis</b> .....	75
5.4 <b>AMOSTRAS ENVELHECIDAS AO ULTRAVIOLETA</b> .....	78
5.4.1 <b>Análise visual das amostras</b> .....	78
5.4.1 <b>Efeito da exposição ao envelhecimento ultravioleta na estrutura química das tintas</b> .....	79
5.4.2 <b>Influência do envelhecimento ultravioleta na proteção contra o fogo</b> .....	82

<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	86
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	79
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	90
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	91
<b>APÊNDICE A</b> – Termogramas e curvas DTGA do NPOSS e DPOSS.....	101
<b>APÊNDICE B</b> – FTIR da resina benzoxazina com agente de cura com e sem exposição ao envelhecimento ultravioleta.....	102

## 1. INTRODUÇÃO

O aço é um material amplamente utilizado devido às suas excelentes propriedades mecânicas associadas a um baixo custo. O aço estrutural é utilizado tanto no setor industrial quanto na construção civil, seja na construção de prédios, plataformas de petróleo *offshore* e até em refinarias petroquímicas (BOUBIGOT; DUQUESNE, 2010; DE SOUZA *et al.*, 2016). Em todas estas aplicações é indispensável que o material mantenha suas propriedades estruturais constantes, mesmo em caso de eventuais incêndios. Um dos grandes desafios da engenharia civil é a prevenção de incêndios e a proteção de estruturas que estejam expostas a eles. O aço, por exemplo, perde eficiência de cerca de 50% em suas propriedades mecânicas quando em temperaturas próximas a 500 °C, temperatura facilmente atingida em incêndios convencionais (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006a; MURAT UNLU *et al.*, 2017; PURI; KHANNA, 2017). Por esta razão, este material necessita de proteção para manter suas propriedades estruturais pouco alteradas, a fim de evitar que a estrutura entre em colapso e vidas sejam perdidas.

Uma das alternativas que apresentam grande interesse de pesquisa é a utilização de métodos passivos de proteção contra o fogo, dentre eles, as tintas intumescentes. As vantagens da utilização das tintas intumescentes são inúmeras, dentre elas podem ser destacadas a fácil aplicação em diversos substratos e a manutenção das propriedades intrínsecas dos materiais sobre os quais são aplicadas (DUQUESNE *et al.*, 2004; THABET, 2016). Estas tintas apresentam três componentes principais: uma fonte de carbono (que pode ser a própria resina), um agente de expansão (como a melamina e o grafite expansível) e uma fonte ácida (ex. ácido bórico). Quando um revestimento intumescente é exposto a uma fonte de calor externa, diversas reações consecutivas ocorrem entre os componentes, onde no final ocorre a formação de uma camada carbonosa expandida (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014; DUQUESNE *et al.*, 2005; HU; ZHU; SUN, 2018). Esta camada possui baixa condutividade térmica, diminuindo a transferência de calor entre a fonte geradora de calor e o substrato no qual a tinta está aplicada (STAGGS; CREWE; BUTLER, 2012).

Além dos componentes principais das tintas intumescentes, o uso de retardantes de chama, como o polifosfato de amônio (APP), também apresenta interesse. Estes componentes, quando degradados, podem atuar tanto na fase gasosa, interagindo com os radicais que alimentam a chama e os eliminando, como na fase condensada, formando compostos termicamente estáveis (HOWELL; SUN, 2018; LI *et al.*, 2015). Os poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) são componentes híbridos orgânicos-inorgânicos muito utilizados na

produção de nanocompósitos. Estes componentes, quando não-reativos, podem atuar como nanocargas, aumentando a estabilidade térmica e propriedades mecânicas do material e, quando reativos, podem reagir com a cadeia polimérica criando ligações químicas que podem aumentar a estabilidade térmica do material (PISTOR; SOARES; MAULER, 2013). A benzoxazina é um tipo de resina fenólica muito utilizada no setor aeroespacial e na produção de placas para circuitos elétricos (KISKAN, 2018). Estas aplicações são possíveis pois esta resina apresenta intrinsecamente propriedades retardantes de chama, devido à sua estrutura química ser altamente aromática e composta de aminas terciárias (ISHIDA, 2011; SONNIER *et al.*, 2017). Porém, a utilização da benzoxazina em tintas intumescentes ainda não foi descrita na literatura.

A resina epóxi já é consagrada nos estudos das tintas intumescentes (JIMENEZ *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2009). Estudos recentes utilizaram fontes renováveis como fonte de carbono (como caroço de pêssego) nas tintas intumescentes a base de epóxi monocomponente e apresentaram resultados promissores na propriedade retardante de chama (DE SOUZA *et al.*, 2016). A bifuncionalidade das tintas intumescentes também foi explorada, levando a obtenção de uma tinta que fornece proteção contra o fogo e protege contra a corrosão (DE SÁ *et al.*, 2017). Porém, a proteção antichama das tintas intumescentes mesmo após exposição à radiação ultravioleta (UV) não é muito explorado. Neste caso, estudos foram feitos aplicando um *topcoating* sobre a camada de tinta e então elas foram submetidas à radiação, onde foi constatado que o *topcoating* preservou as propriedades da tinta após a exposição à radiação UV (WANG, 2016). O estudo do efeito da radiação UV na retardância da chama em tintas intumescentes é de extrema importância no caso de estruturas que fiquem expostas ao ar livre, como no caso de contêineres de navio, pois sabe-se que os polímeros são facilmente degradados quando expostos a este tipo de radiação (LU *et al.*, 2018).

No presente estudo, formulações intumescentes a base de resina benzoxazina e epóxi foram expostas ao ensaio de queima para verificação das propriedades protetoras contra o fogo. Diversos compostos foram utilizados nas formulações, dentro eles o grafite expansível e dois tipos diferentes de POSS, um reativo (NPOSS) e outro não-reativo (DPOSS). Dentre todas as tintas, as formulações que apresentaram maior proteção contra o fogo no ensaio de queima inicial foram formuladas novamente e expostas ao envelhecimento UV, e posteriormente submetidas ao ensaio de queima para verificação da influência do envelhecimento nas propriedades antichamas das tintas.

## **2. OBJETIVO**

Desenvolver uma tinta intumescente utilizando resina benzoxazina, comparar seu desempenho com uma tinta com resina epóxi e avaliar a influência da exposição ao envelhecimento UV no comportamento antichama.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

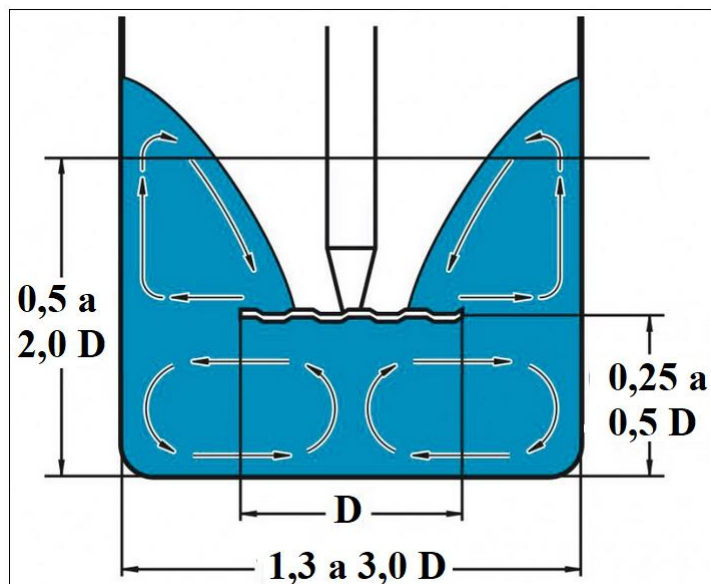
#### 3.1 TINTAS

De forma usual, as tintas podem ser definidas como sistemas líquidos viscosos, onde são dispersos dois ou mais componentes e que, ao sofrerem um processo de cura, formam uma película opaca e aderente ao substrato onde são aplicadas. É importante ressaltar a existência de tintas em pó, onde não há utilização de solventes, apresentando interesse comercial e ambiental. As tintas podem ser compostas de quatro componentes básicos: a resina, os pigmentos, os aditivos e o solvente (FAZENDA, 2009).

A resina, juntamente com os pigmentos e cargas, constitui a porção não-volátil da tinta e possui como principal função a aglomeração de todos os particulados presentes. A resina também denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado. Além disso, características intrínsecas das tintas, como flexibilidade, resistência a álcalis e dureza são governadas pelo tipo de resina utilizada. Os pigmentos são definidos como materiais sólidos e insolúveis, finamente distribuídos na resina. Estes materiais têm como objetivo fornecer propriedades à tinta, como cor, intumescência, resistência anticorrosiva e anti-incrustante (*antifouling*). Os aditivos são ingredientes que, ao serem adicionados às tintas, fornecem características que auxiliam no seu processamento ou desempenho. Exemplos de aditivos são: dispersantes, antiespumantes e anti-sedimentantes. Por fim, o solvente é a porção volátil da tinta, um líquido de baixo ponto de ebulição que possui como objetivo dissolver a resina, ajustando a viscosidade da tinta e permitindo a dispersão eficiente dos pigmentos, além de auxiliar na formação do filme sobre o substrato (FAZENDA, 2009). Usualmente são utilizadas cargas nas tintas com o objetivo de alcançar a densidade requerida em uma aplicação e auxiliar em algumas propriedades, como aumento da hidrofobicidade e diminuição do custo (HAZWANI DZULKAFI *et al.*, 2017; SEERIG, 2013).

O processamento da tinta visa a dispersão dos componentes na matriz polimérica (resina). É importante que a viscosidade do sistema também esteja ajustada, a fim de auxiliar o processamento. O propósito da dispersão é a quebra mecânica de aglomerados, permitindo a mais completa umectação das partículas pela resina, seguindo da estabilização na resina escolhida (FAZENDA, 2009). O processamento de uma tinta geralmente é realizado em um dispersor acoplado de um disco dispersor, também chamado de disco *cowless*. Para a eficiente homogeneização da dispersão, a posição do disco *cowless* no recipiente contendo todos os componentes da tinta deve ser tal que, sob agitação, uma partícula localizada na superfície vá

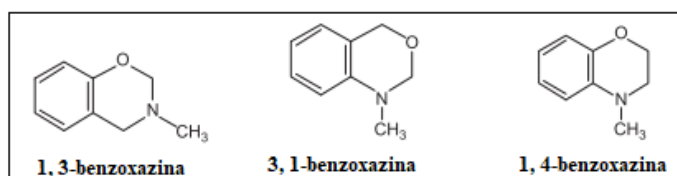
até o fundo do recipiente antes de completar uma revolução, criando um vórtice (FAZENDA, 2009). A Figura 1 ilustra esquematicamente as posições dos elementos do dispersor para o surgimento do vórtice de homogeneização que deve ser formado para haver um processamento eficaz de uma tinta, onde  $D$  é o diâmetro do disco *couless*.



**Figura 1.** Posicionamento do dispersor, levando a formação de um vórtice. Adaptado de (LINHARES, 2016).

### 3.1.1 Resina benzoxazina

A benzoxazina (ou polibenzoxazina) é uma classe de resina fenólica de alto desempenho desenvolvida para aplicações avançadas, como a aeroespacial e em placas de circuitos eletrônicos. Esta resina apresenta como grupo característico anéis oxazina (hétero-ciclo de seis componentes contendo um átomo de oxigênio e um de nitrogênio) e na Figura 2 são apresentados alguns monômeros da resina benzoxazina.

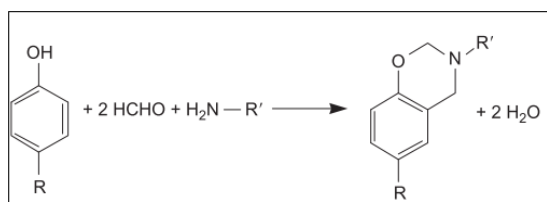


**Figura 2.** Exemplos de monômeros da benzoxazina. Adaptado de (ISHIDA, 2011).

Devido a sua estrutura contar com uma presença elevada de aminas terciárias e anéis aromáticos, a benzoxazina apresenta intrinsecamente propriedades retardantes de chama, pois são grupos que contribuem pouco com a liberação de calor quando degradados termicamente (SONNIER *et al.*, 2017). Além disso, outras propriedades de interesse são a baixa absorção de

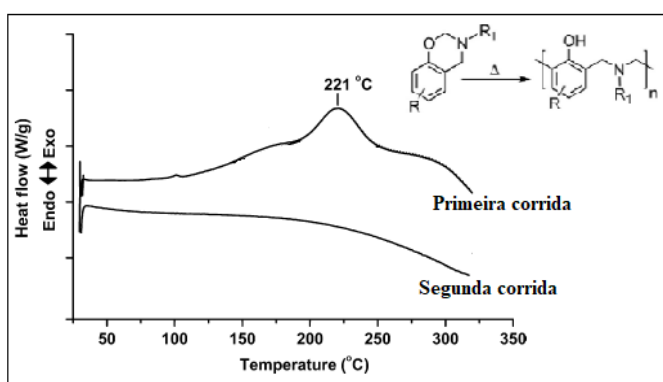


água, estabilidade dimensional e não liberação de subprodutos durante a reação de cura, além de elevados valores de resistência mecânica (ISHIDA, 2011; KISKAN, 2018). A síntese da resina pode ser feita a partir de um derivado fenólico e uma amina, em presença de um formaldeído. O uso de fenóis bifuncionais e aminas primárias pode ocorrer e o inverso também (ISHIDA, 2011). Na Figura 3 é esquematizada a reação de síntese da benzoxazina. A variação dos tipos de fenóis e aminas possibilita diferentes estruturas resultantes para a benzoxazina, onde diferentes propriedades são obtidas. Os tipos mais comuns de benzoxazina estudadas são as sintetizadas a partir do bisfenol A com a anilina (SANTHOSH KUMAR K. S.; NAIR, 2010).



**Figura 3.** Reação de síntese da benzoxazina (ISHIDA, 2011).

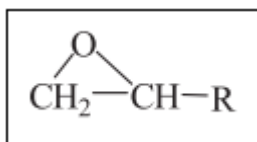
A cura da benzoxazina é dada pela abertura do anel oxazina a altas temperaturas, próximas a 220 °C, sem o uso de catalizadores. Na Figura 4 é possível visualizar a cura de uma resina benzoxazina através da curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC), indicada pelo desaparecimento do pico exotérmico em 221 °C no segundo evento de aquecimento, indicando a reação de polimerização pela abertura dos anéis oxazina. Alguns estudos indicaram que a presença de espécies catiônicas facilita a abertura dos anéis oxazina, devido aos átomos de oxigênio e nitrogênio serem sítios para esse tipo de mecanismo (KISKAN, 2018). Em outro estudo ficou evidenciado que o uso de fosfato de zircônio  $\alpha$  atua como catalisador na cura da benzoxazina, diminuindo a temperatura de abertura do anel oxazina para temperatura próximas a 180 °C (YUE *et al.*, 2017).



**Figura 4.** DSC de uma benzoxazina. Adaptado de (ISHIDA, 2011; KISKAN, 2018).

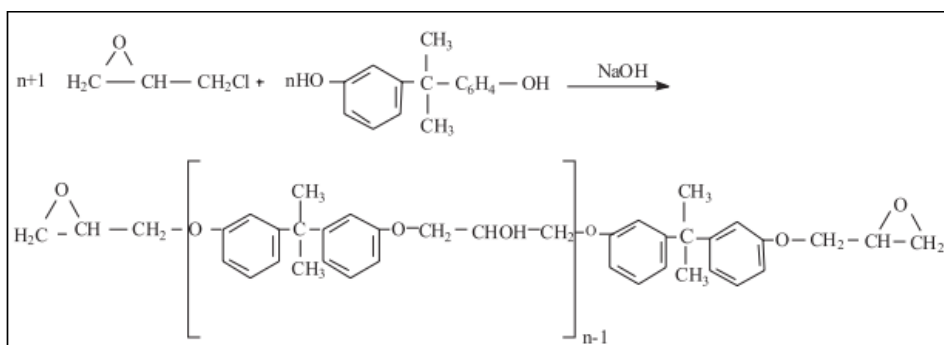
### 3.1.2 Resina epóxi

A resina epóxi é caracterizada como um pré-polímero de baixo peso molecular que possui grupos epoxídicos (ou glicídila) em sua estrutura (Figura 5).



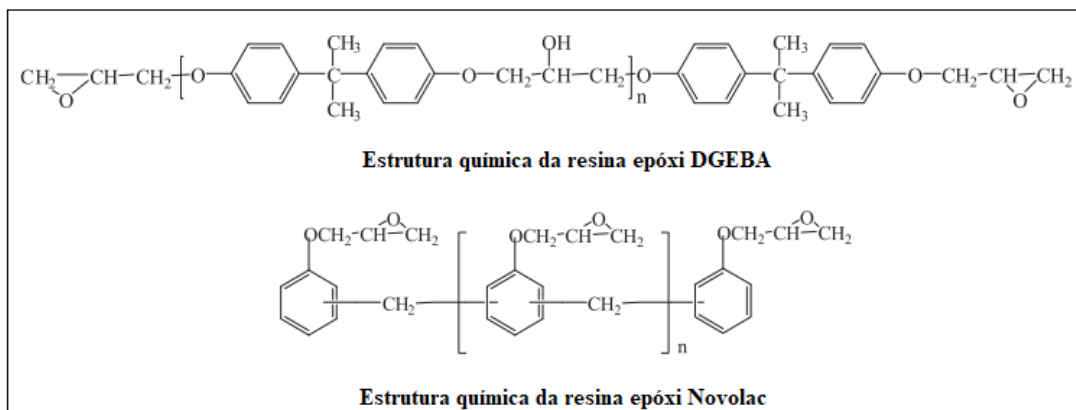
**Figura 5.** Grupo glicídila, característico da resina epóxi (JIN; LI; PARK, 2015).

Esta resina apresenta grande interesse industrial devido às suas excelentes propriedades químicas, mecânicas e aderência em diversos substratos (FAZENDA, 2009; JIN; LI; PARK, 2015). Embora a epoxidação de uma olefina seja um método já conhecido desde o começo do século XX para obtenção da resina epóxi, não se trata de uma rota industrial de obtenção do polímero. O método mais comum, industrialmente, é feito através da reação entre um composto que já contenha o grupo glicídila com uma espécie portadora de hidrogênios ativos (FAZENDA, 2009). Os compostos mais conhecidos na síntese da resina epóxi são a epicloriglicídila (espécie portadora do grupo glicídila) e o Bisfenol A (portador dos hidrogênios ativos), originando a resina epóxi diglicídil éter Bisfenol A (DGEBA). Na Figura 6 é apresentada a síntese da resina epóxi.



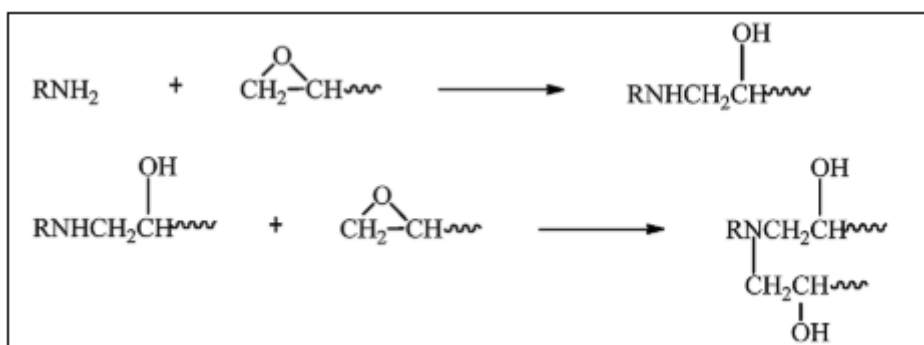
**Figura 6.** Síntese da resina epóxi (CALIXTO; CERVINI; CAVALHEIRO, 2008).

Para as aplicações que exigem uma elevada resistência química, térmica e a solventes, a substituição do Bisfenol A pelo Bisfenol F origina as resinas epóxi Novolac, onde a quantidade de ligações cruzadas é muito maior em reação à epóxi DGEBA. Outros tipos de resinas epóxi são: resinas epóxi bromadas, epóxi flexíveis, tetrafuncionais, fluoradas e fosforadas (JIN; LI; PARK, 2015). Na Figura 7 são apresentadas as estruturas das resinas epóxi DGEBA e a Novolac.



**Figura 7.** Estrutura químicas das resinas epóxi DGEBA e Novolac. Adaptado de (JIN; LI; PARK, 2015).

A reação de cura da resina epóxi é dada a partir de um agente de cura que reaja com o grupo glicídila e, em alguns casos, com os grupos hidroxilas presentes na estrutura (FAZENDA, 2009). As reações de cura podem ser através de agentes de cura contendo grupos aminas (primárias, secundárias ou terciárias), amidas, anidridos de ácidos e álcoois, além de existirem sistemas monocomponentes, onde a formação da película é dada pela evaporação do solvente (FAZENDA, 2009; JIN; LI; PARK, 2015). Na Figura 8 é esquematizada a reação de cura de uma resina epóxi a partir de uma amina primária. As aminas primárias reagem com o grupo glicídila através de adição nucleofílica, formando uma amina secundária que, por sua vez, irá reagir com um novo grupo glicídila, gerando uma amina terciária (FAZENDA, 2009; JIN; LI; PARK, 2015).



**Figura 8.** Esquema da reação de cura da resina epóxi por uma amina primária. (JIN; LI; PARK, 2015).

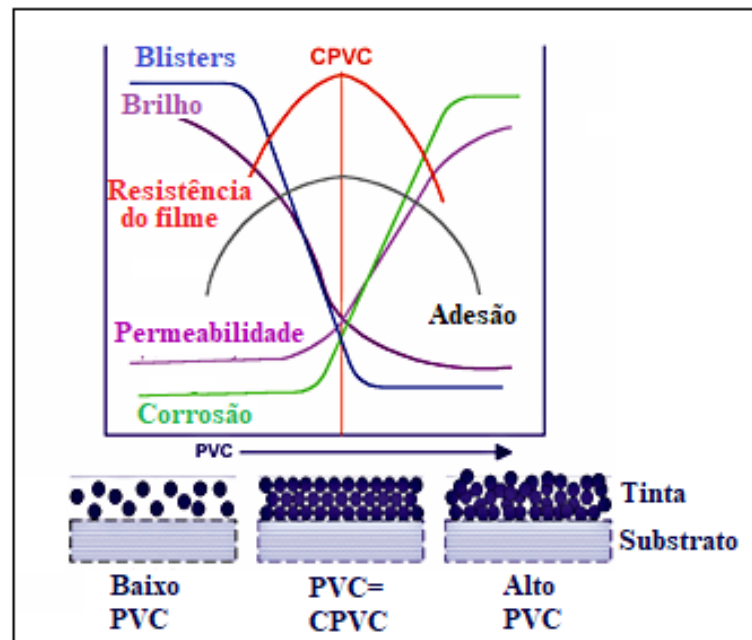
### 3.1.3 Concentração de pigmentos em volume (PVC)

O PVC é um importante parâmetro a ser determinado em uma tinta. Ele é descrito como sendo a fração em volume de pigmentos sobre o volume total de sólidos do filme seco e seu cálculo auxilia no entendimento da geometria (distribuição dos pigmentos na resina) da

composição da tinta (FAZENDA, 2009). A equação (1) indica como o cálculo do PVC é realizado, onde  $V_p$  é o volume dos pigmentos e  $V_v$  volume do veículo seco (resina seca).

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

Conforme a resina é adicionada, existe uma quantidade suficiente para que todos os vazios sejam preenchidos, chamada de PVC crítico (CPVC). Conforme o PVC de uma tinta se afasta do PVC crítico, transições das propriedades do filme seco são observadas (FAZENDA, 2009). Na Figura 9 pode-se verificar como PVC influencia em algumas propriedades dos filmes secos e na sua geometria.



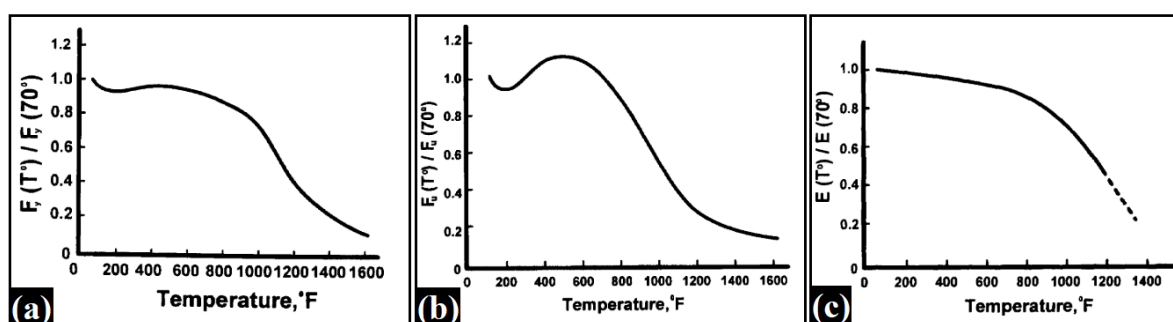
**Figura 9.** Influência do PVC em propriedades e geometria dos filmes secos. Adaptado de (CIULLO; ROBINSON, 2002).

## 3.2 A AÇÃO DA TEMPERATURA NOS MATERIAIS

### 3.2.1 Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas do aço

O aço é um material amplamente utilizado em diversos setores. Na indústria, ele pode ser utilizado na construção de pontes, prédios, carros, plataformas de petróleo e refinarias, por exemplo (DE SÁ *et al.*, 2017; JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006b). A vasta aplicação deste material é devida às suas boas propriedades mecânicas e a um baixo custo. Porém, este material quando exposto a um aumento de temperatura não-controlado, como

ocorre em um incêndio, apresenta grandes mudanças nas propriedades mecânicas caso não seja devidamente protegido (TIDE, 1998). Mesmo sendo um material de ponto de fusão próximo a 1500 °C, o aço apresenta temperatura de falha (*fail temperature*) de aproximadamente 650 °C, sendo que o início da perda de propriedades mecânicas já começa em temperaturas próximas a 470 °C (DE SOUZA *et al.*, 2016; ENGINEERING, 2007). Na Figura 10 é possível observar a influência da temperatura para o aço ASTM A36. Porém, este mesmo comportamento é observado para todas as classes de aço estrutural.



**Figura 10.** Efeito do aumento da temperatura nas propriedades mecânicas do aço ASTM A36: (a) tensão de escoamento, (b) tensão máxima e (c) módulo de elasticidade. Adaptado de (TIDE, 1998).

A partir das curvas a, b e c presentes na Figura 10 é possível verificar que o aço começa a perder suas propriedades mecânicas nas temperaturas entre 800 – 900 °F (450 – 500 °C). A partir das temperaturas próximas a 1000 °F (em torno de 550 °C), a perda das propriedades mecânicas é drasticamente afetada e, a partir de 1200 °F (650 °C), o uso do aço na estrutura torna-se inviável (TIDE, 1998). Esta perda de propriedades é consequência da absorção de energia por parte de alguns elementos presentes no aço, que ao absorverem a energia térmica da fonte de calor, se desestabilizam e afetam a estabilidade das ligações químicas presentes na matriz (TIDE, 1998).

Mesmo possuindo um ponto de fusão elevado, o aço necessita de proteção quando for utilizado em peças estruturais, a fim de manter as propriedades do material minimamente afetadas em caso de adversidades, como um incêndio. O objetivo principal é evitar que a estrutura colapse, preservando vidas, além de perdas financeiras (tempo de parada, recuperação/substituição de instalações, etc.) (MURAT UNLU *et al.*, 2017).

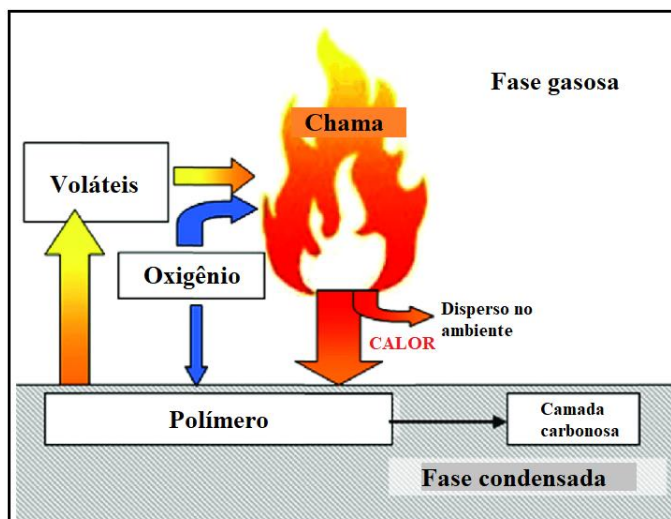
### 3.2.2 O ciclo da combustão dos polímeros

Os polímeros são uma classe de materiais que apresentam propriedades térmicas inferiores em comparação a outros materiais. Quando expostos à uma fonte de calor externa,

estes materiais são submetidos à degradação térmica levando ao rompimento das ligações químicas (pirólise), gerando radicais e liberando compostos voláteis (DASARI *et al.*, 2013; JOSEPH; EBDON, 2001). A natureza e quantidade dos voláteis liberados pela pirólise do polímero estão relacionados com a sua estrutura química inicial (NOVOZHILOV *et al.*, 2011). Os voláteis não combustíveis gerados poderão reagir com o excesso de oxigênio do ar resultando em alta quantidade de energia que pode ou voltar para o polímero, continuando sua pirólise, ou ser dispersada no ambiente (LEWIN; WEIL, 2001). Os voláteis combustíveis gerados irão reagir de forma estequiométrica com o oxigênio, alimentando a chama. As sucessivas reações dos radicais formados com o ar também servem de combustível para a chama (GREEN, 1996; JOSEPH; EBDON, 2001).

Durante a ocorrência dessas reações, caso o limite de inflamabilidade da mistura de gases combustíveis/oxigênio não seja ultrapassado, pode ocorrer a ignição do sistema (LEWIN; WEIL, 2001). Um ciclo de combustão autossustentável será estabelecido caso o calor da chama seja suficiente para manter a taxa de decomposição do polímero necessária para manter a concentração dos combustíveis voláteis (DASARI *et al.*, 2013; JOSEPH; EBDON, 2001; NOVOZHILOV *et al.*, 2011).

O ciclo de combustão dos polímeros é um processo complexo que envolve diversos estágios dependentes e independentes que ocorrem nas fases gasosas (reações dos voláteis combustíveis com o oxigênio) e na fase condensada (pirólise do polímero). No caso dos polímeros termorrígidos e resinas reticuladas, ocorre baixa liberação de gases quando estes são expostos à uma fonte de calor, devido à estabilidade térmica gerada pela presença de uma rede tridimensional de ligações cruzadas. Neste caso, ocorre apenas a combustão do polímero, gerando resíduo sólido (camada carbonosa) (NOVOZHILOV *et al.*, 2011). Na Figura 11 é apresentado de forma esquemática o ciclo de combustão dos polímeros.



**Figura 11.** Esquema do ciclo de combustão dos polímeros. Adaptado de (MALUCELLI *et al.*, 2014).

### 3.2.3 Os compostos retardantes de chama

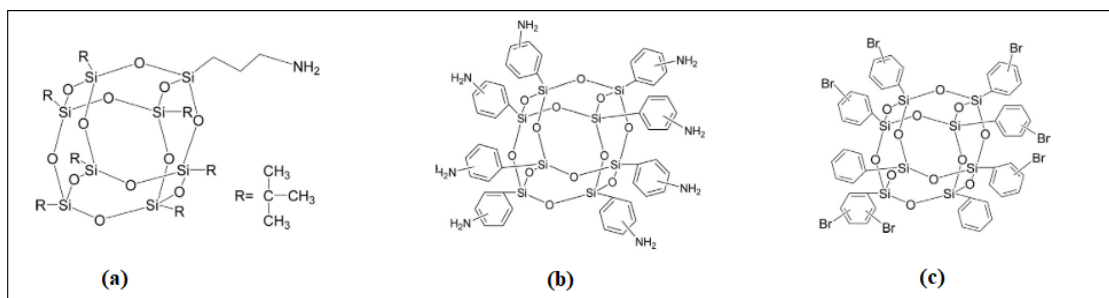
Para aumentar o desempenho térmico dos polímeros, o uso de retardantes de chama é necessário. Estes componentes atuam física ou quimicamente nas fases condensadas ou gasosa. A atuação na fase gasosa está diretamente relacionada à eliminação dos radicais formados devido à pirólise do polímero. Na fase condensada, podem atuar formando compostos termicamente estáveis e/ou auxiliando na formação de uma camada carbonosa que protege o polímero da fonte de calor e do ar (GREEN, 1996; JOSEPH; EBDON, 2001).

Os retardantes de chama halogenados são muito eficientes no aumento da resistência antichama dos polímeros, devido a sua eficiente atuação na fase gasosa, onde os radicais halogenados eliminam os radicais hidrogênio e hidroxila. Porém, estes compostos geram gases tóxicos ao ambiente e apresentam riscos ao ser humano (HOWELL; SUN, 2018).

Uma alternativa para o uso dos retardantes halogenados é o uso de componentes fosforados, como o polifosfato de amônio (APP). Estes retardantes podem atuar tanto na fase condensada, gerando fosfatos estáveis termicamente que auxiliam na formação da camada carbonosa, quanto na fase gasosa, onde radicais contendo fósforo eliminam os radicais responsáveis pela propagação da chama (JOSEPH; EBDON, 2001).

Os poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) são componentes que podem ser utilizados na fabricação de nanocompósitos, auxiliando no aumento da resistência mecânica. Estes materiais são híbridos de fórmula química genérica  $(R-SiO_{1,5})_x$ , onde o centro da molécula é formado por um poliedro contendo as ligações inorgânicas Si-O e R são as ramificações contendo grupos funcionais orgânicos. Devido à alta funcionalidade destes compostos, diferentes grupos R podem ser adicionados à molécula (PISTOR; SOARES;

MAULER, 2013). Estes materiais podem apresentar interesse como retardantes de chama, pois ao serem adicionados ao polímero, podem levar à formação de ligações químicas cruzadas, diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas com o aumento da temperatura, melhorando seu desempenho térmico (PHILLIPS; HADDAD; TOMCZAK, 2004; SU *et al.*, 2010; VANNIER *et al.*, 2008). Na Figura 12 pode-se visualizar alguns exemplos de diferentes tipos de POSS.



**Figura 12.** Exemplos de POSS: (a) aminopropilisobutil POSS, (b) octaaminofenil POSS e (c) octafenil-bromado POSS. Adaptado de: (ZHANG; CAMINO; YANG, 2017).

### 3.3 TINTAS INTUMESCENTES

As tintas intumescentes são revestimentos que podem ser utilizados como métodos passivos de proteção contra o fogo, tendo como objetivo principal impedir o aumento de temperatura do substrato ao qual são aplicadas (ULLAH; AHMAD; YUSOFF, 2013). Estas tintas podem ser utilizadas sobre diversos materiais, como madeira, vidro, polímeros e metais. O fenômeno de intumescência pode ser definido como a propriedade de um material em formar e expandir uma camada carbonosa quando exposto à uma fonte de calor externa (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014). Esta camada carbonosa expandida pode proteger o substrato ao qual está aplicada contra um incêndio pois apresenta baixa condutividade térmica, o que diminui a transferência de calor entre fonte térmica e o substrato contendo a tinta (GARDELLE *et al.*, 2013).

#### 3.3.1 Componentes de um sistema intumescente

As tintas intumescentes são compostas basicamente por três componentes principais: uma fonte ácida, uma fonte de carbono e um agente de expansão. A fonte ácida pode ser um ácido inorgânico, um sal ou um componente que forme espécies ácidas quando submetido ao aumento de temperatura (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014). A fonte de carbono deve ser



um componente que favoreça a formação de uma camada carbonosa, onde muitas vezes são utilizados polímeros de cadeias aromáticas (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014; NOVOZHILOV *et al.*, 2011). Por sua vez, o agente de expansão ao ser degradado leva à formação de gases que levam à expansão da camada carbonosa. O desempenho protetor da tinta intumescente depende dos compostos utilizados bem como da combinação entre eles (ULLAH; AHMAD; YUSOFF, 2013). Na Tabela 1 são apresentados alguns dos componentes utilizados para a formulação de uma tinta intumescente.

**Tabela 1.** Alguns dos componentes utilizados em tintas intumescentes. Adaptado de (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014).

<b>Fonte de Carbono</b>	<b>Fonte ácida</b>	<b>Agente de expansão</b>
Dextrina	Ácido bórico	Uréia
Pentaeritritol	Ácido fosfórico	Resinas uréia-formaldeído
Resina fenol-formaldeído	Fosfato de melamina	Melamina
Sorbitol	Polifosfatos	
Policarbonatos		

Além dos componentes principais, outros compostos podem ser adicionados para aumentar a eficiência antichama. O uso de retardantes de chama fosforados, como o APP, é muito evidenciado em tintas intumescentes (JIMENEZ *et al.*, 2013; ULLAH *et al.*, 2017a). Alguns estudos apontaram que o uso de cargas inorgânicas também auxilia na proteção antichama. Um estudo indicou que o aumento da quantidade de talco no sistema intumescente aumentou sua hidrofobicidade e a quantidade de resíduo gerado na camada carbonosa expandida, aumentando o desempenho protetor antichama (HAZWANI DZULKAFI *et al.*, 2017). O uso de dolomita também influenciou na quantidade de resíduo final da camada carbonosa, além de ter sido evidenciado que ela favorece a sua densificação, favorecendo a propriedade protetora antichama (GILLANI *et al.*, 2016). Foi evidenciado que o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) pode auxiliar na formação da camada carbonosa através da formação de compostos termicamente estáveis a partir de reações com outros componentes do sistema intumescente a altas temperaturas, por exemplo o APP, gerando pirofosfato de titânio (LI *et al.*, 2015).

### 3.3.2 Mecanismo de intumescência

O fenômeno de intumescência é um processo complexo e que depende principalmente de três parâmetros fundamentais (químicos, reológicos e térmicos). Os parâmetros químicos

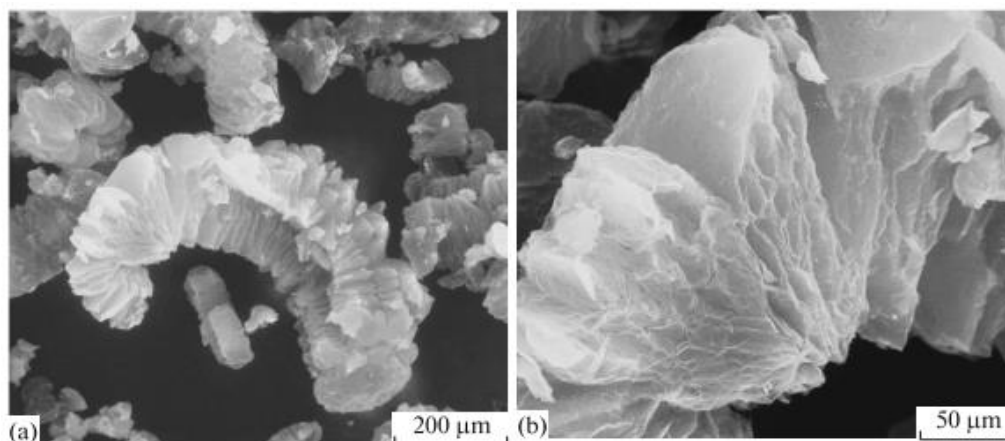
estão relacionados aos componentes da formulação, que através de reações consecutivas levam à expansão da camada. Os parâmetros reológicos estão relacionados às propriedades viscoelásticas do polímero fundido quando submetido à fonte de calor externa. A viscosidade do meio deve permitir que haja a expansão da camada, não sendo nem muito elevada, a ponto de a camada não expandir, e nem muito baixa, não retendo os gases provindos de reações de degradação dos componentes e/ou do agente de expansão. Por fim, os parâmetros térmicos relacionados à condutividade térmica da camada, que são dependentes da sua morfologia (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014).

O mecanismo de intumescência é dado por uma sequência de reações. Quando submetida à uma fonte de calor, a superfície da tinta intumescente funde, originando um líquido de alta viscosidade (ULLAH; AHMAD; YUSOFF, 2013). O ácido, provindo da fonte ácida, é então liberado e esterifica a fonte de carbono, reagindo com grupos hidroxilas presentes. O éster formado é instável e com o aumento de temperatura, sofre desidratação e origina carbono amorfo, água e CO<sub>2</sub> (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014; WLADYKA-PRZYBYLAK; KOZLOWSKI, 1999). O agente de expansão é degradado pela ação da temperatura, gerando gases. Devido à viscosidade elevada do material fundido, os gases provindos da degradação do éster e do agente de expansão ficam aprisionados em bolhas no meio viscoso, causando a expansão da camada (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014; ULLAH; AHMAD; YUSOFF, 2013). Essas bolhas originam os poros presentes na camada carbonosa, que podem favorecer a diminuição da condutividade térmica da mesma, aumentando a eficiência antichama (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014; GARDELLE *et al.*, 2013).

### 3.3.3 Uso do grafite expansível em tintas intumescentes

O grafite expansível é um material derivado do grafite e sua estrutura é composta por uma sucessão de lamelas de grafite, onde entre elas estão inseridas moléculas de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (ULLAH *et al.*, 2017b; WANG; YANG, 2010). O grafite expansível atua como agente de expansão pois, quando submetido ao aumento de temperatura, o ácido entre as lamelas se degrada e origina gases como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). Estes gases exercem pressão entre as lamelas que se distanciam, levando à expansão irreversível do grafite expansível (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014; KRASSOWSKI; HUTCHINGS; QURESHI, 2012). A expansão do grafite pode ser muito superior a 100x o tamanho da espessura inicial do revestimento aplicado. Esta eficiência é dada pelo surgimento

de estruturas vermiculares chamadas “*wormlikes*” ou “*graphite worms*”, oriundas do processo que leva a expansão do composto e que isolam o substrato da fonte geradora de calor (KRASSOWSKI; HUTCHINGS; QURESHI, 2012). Na Figura 13 são apresentadas estas estruturas do grafite expansível.

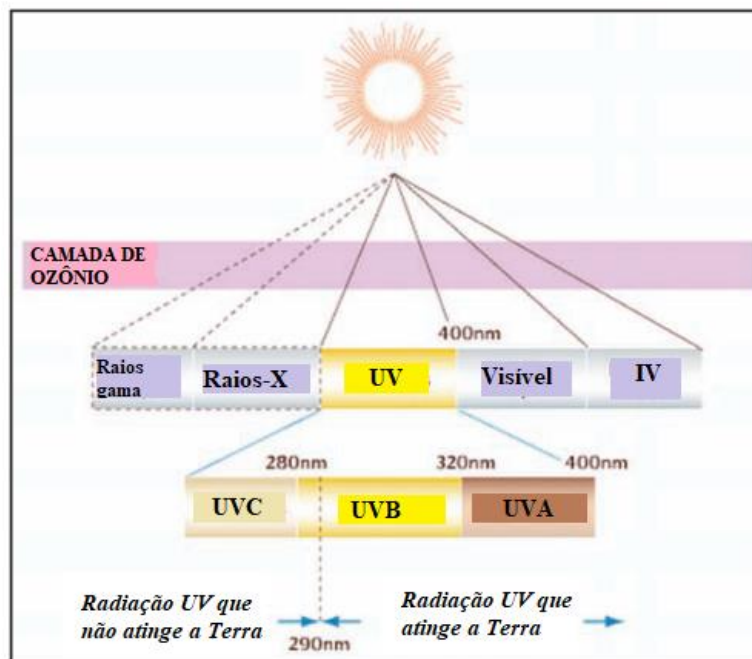


**Figura 13.** Imagem das *wormlikes* obtida por MEV evidenciado sua estrutura (a) geral e (b) detalhada. Adaptado de (BEREZKIN; POPOV; TOMKOVICH, 2017).

Apesar de normalmente ser utilizado como agente de expansão, a aplicação do grafite expansível como fonte de carbono também foi evidenciada (ULLAH; AHMAD, 2014; ULLAH; AHMAD; YUSOFF, 2013). Nestes estudos, utilizando a melamina como agente de expansão e o grafite expansível como fonte de carbono, as formulações propostas apresentaram bons resultados nas propriedades antichama, indicando que o grafite expansível também é uma fonte eficaz de carbono. Isto indica que este composto pode apresentar bifuncionalidade, atuando como agente de expansão e fonte de carbono.

### 3.4 A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A radiação UV é definida como uma onda eletromagnética onde os comprimentos de onda variam entre 100 – 400 nm. A fonte principal de geração desta radiação é a luz solar e pode ser subdividida em UVA (320 – 400 nm), UVB (280 – 320 nm) e UVC (100 – 280 nm) (GALLAGHER; LEE, 2006). A radiação UVC é praticamente toda refletida pela atmosfera terrestre, enquanto as radiações UVA e UVB passam por esta causando diversos efeitos, como a degradação dos polímeros, envelhecimento da pele, danos à saúde humana e também estimulando a produção de vitamina D (GALLAGHER; LEE, 2006; WILSON; MOON; ARMSTRONG, 2012). Na Figura 14 é apresentado o espectro eletromagnético da luz solar, destacando as faixas referentes ao UV.



**Figura 14.** Espectro eletromagnético da luz solar. Adaptado de (WILSON; MOON; ARMSTRONG, 2012).

### 3.4.1 A degradação causada pela radiação ultravioleta

Na Tabela 2 são apresentadas alguns tipos de radiações e seus respectivos comprimentos de onda e a energia.

**Tabela 2.** Energias e comprimentos de ondas de diferentes tipos de radiação. Adaptado de (WYPYCH, 2015a).

Tipo de radiação	Comprimento de onda (nm)	Energia (kJ.mol <sup>-1</sup> )
UV distante	100	1196
UV no vácuo	200	598
Solar (mínima)	295	406
UV médio	350	341
UV próximo	380	315
Luz vermelha	700	171
Infravermelho	5000	24

O princípio fundamental da degradação diz que a quantidade de energia absorvida por uma molécula deve exceder a energia de ligação para que ocorra a sua degradação (WYPYCH, 2015a). Na Tabela 3 estão descritos alguns valores de energia de ligação em moléculas poliatômicas e qual o efeito da exposição à luz solar.

**Tabela 3.** Energia de ligação em moléculas poliatômicas. Adaptado de (WYPYCH, 2015a).

<b>Ligação</b>	<b>Energia de ligação (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>A luz do sol tem energia para romper a ligação?</b>
<b>C – H</b>	420 – 560	Não
<b>C – C</b>	300 – 720	Depende dos substituintes
<b>C – Cl</b>	320 – 460	Depende dos substituintes
<b>C – N</b>	120 – 300	Sim
<b>C – O</b>	~ 1000	Não
<b>C = O</b>	500 – 700	Não
<b>H – O</b>	370 – 500	Na maioria dos casos, não
<b>O – O</b>	150 – 210	Sim
<b>S – O</b>	> 550	Não
<b>Si – Si</b>	330 - 370	Sim

Quando um material é exposto à luz solar, diversas são as radiações que interagem com ele. Porém, a quantificação da energia absorvida por uma ligação química é dada pela absorção total de um fóton em um, e somente um, determinado instante. A molécula que absorve um fóton passa a um estado excitado e, se a energia do fóton for igual ou superior a energia de ligação da molécula, esta irá quebrar e degradar o material (WYPYCH, 2015a).

### 3.4.2 Efeito da radiação UV em polímeros e tintas

Os polímeros são uma classe de materiais muito susceptíveis à degradação UV. Apesar de conterem ligações como C-C, C-H e O-H que normalmente não são rompidas pela luz solar, a presença de grupos cromóforos (como ligações duplas), impurezas e aditivos que absorvem no comprimento de onda do UV no polímero auxiliam para o aumento da instabilidade destes materiais sob a radiação solar (FELDMAN, 2002; WYPYCH, 2015a).

Os polímeros são sujeitos a diversos mecanismos de degradação, como os oxidativos, mecânicos, químicos, térmicos e por ação da luz. No caso da exposição à luz, a degradação dos polímeros é normalmente dada por uma combinação dos efeitos fotodegradativos ou fototérmicos com os foto-oxidativos. Se a molécula absorve um fóton de energia igual ou superior a energia de ligação entre os átomos constituintes, a ligação se rompe e espécies reativas são geradas, os radicais (efeito fotodegradativo). Estes radicais têm muita afinidade com o oxigênio atmosférico, que auxilia no processo degradativo (foto-oxidativo) (FELDMAN, 2002). Nas equações (2), (3) e (4) estão esquematizados os mecanismos da degradação foto-oxidativa genérica dos polímeros.





Os radicais  $\text{R}^\bullet$  formados pela fotodegradação (ou degradação fototérmica) reagem com o oxigênio do ambiente, formando a espécie  $\text{RO}_2^\bullet$ . Esta, por sua vez, reage com grupos RH (presentes na cadeia polimérica), formando novos radicais  $\text{R}^\bullet$  e o composto ROOH, altamente instável térmica e fotoliticamente, que se decompõe formando outros radicais. Estas reações ocorrem simultaneamente e em massa, levando a perdas de propriedades do polímero, como o seu desempenho mecânico e químico, perda do brilho e amarelamento (FELDMAN, 2002).

O desempenho de uma tinta está diretamente relacionado com as propriedades do polímero base constituinte. Caso este composto seja degradado, o desempenho nas propriedades da tinta diminui (IRIGOYEN *et al.*, 2007). Como a radiação UV é mais severa em materiais poliméricos, torna-se de grande interesse a utilização de estabilizantes UV, como benzofenonas e triazinas. Os estabilizantes são compostos que, ao serem adicionados no polímero ou na tinta, irão retardar os processos degradativos frente à exposição ao UV (WYPYCH, 2015b).. Estes compostos podem atuar como:

- i. absorvedores da radiação UV, protegendo o polímero;
- ii. dissipadores de energia;
- iii. desativadores de radicais, retardando as reações foto-oxidativas;
- iv. antioxidantes, que estabilizam os radicais formados.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

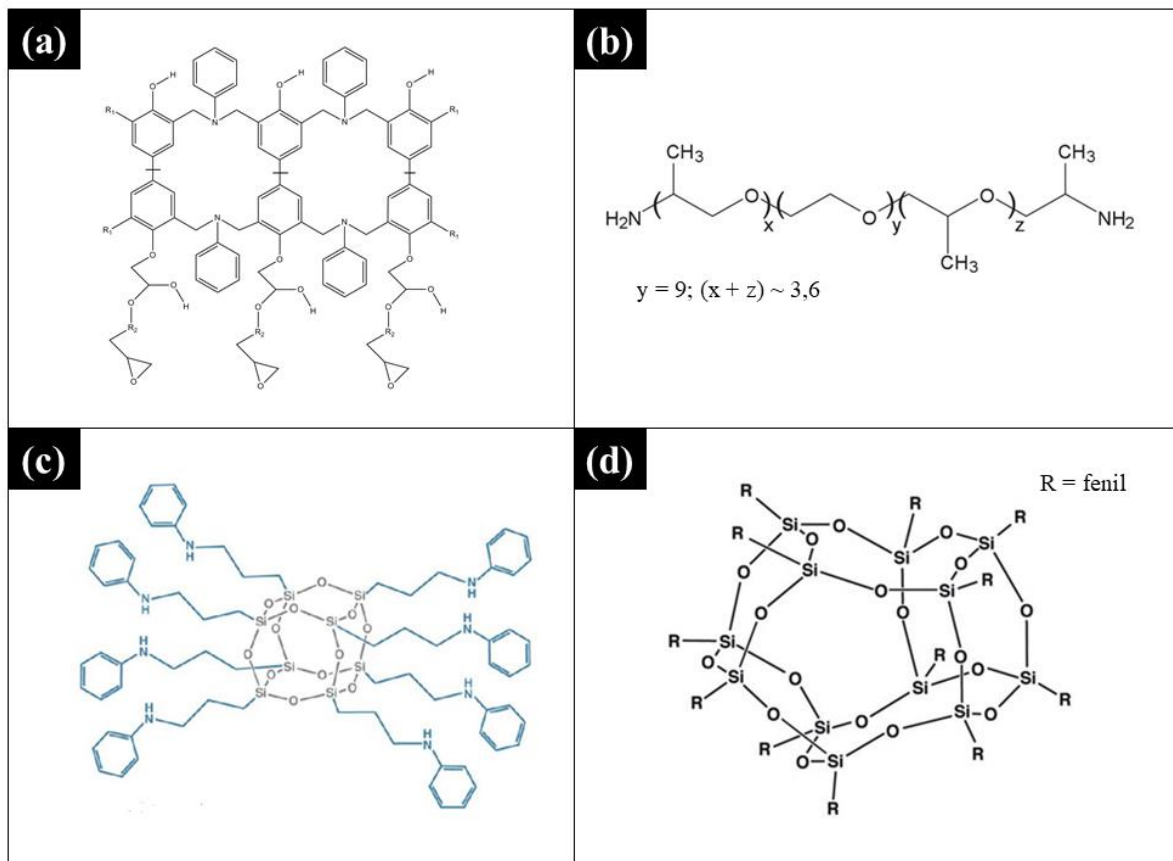
Os componentes utilizados na formulação das tintas intumescentes e os seus respectivos fornecedores estão descritos na Tabela 4. As placas metálicas utilizadas como substrato para as tintas foram de aço carbono AISI 1010.

**Tabela 4.** Componentes utilizados na formulação das tintas intumescentes.

<b>Componente</b>	<b>Função</b>	<b>Fornecedor</b>
Benzoxazina Araldite LZ 8291 N80 CI	Resina	Huntsman
Jeffamine ED-600	Agente de cura	Huntsman
Epóxi Araldite GZ 7071 X75	Resina	Huntsman
Aradur 450	Agente de cura	Huntsman
APP Exolit AP-422	Retardante de chama	Clariant
Ácido bórico 100% p.a.	Fonte ácida	Synth
Dolomita	Carga	Polimerum
TiO <sub>2</sub> R902+	Carga	DuPont
Melamina 99%	Agente de expansão	Sigma-Aldrich
Grafite expansível Grafexp 9560-150	Agente de expansão	Nacional de Grafite
N-fenilaminopropil POSS (NPOSS)	Retardante de chama <sup>a</sup>	Hybrid Plastics Inc.
Dodecafenil POSS (DPOSS)	Retardante de chama <sup>a</sup>	Hybrid Plastics Inc.

<sup>a</sup> Função esperada a partir de resultados da literatura, onde estes componentes atuam como estabilizantes térmicos.

Na Figura 15 é possível visualizar as estruturas da resina benzoxazina utilizada no projeto, do agente de cura Jeffamine ED-600, do N-fenilaminopropil POSS (NPOSS) e do dodecafenil POSS (DPOSS).



**Figura 15.** Estrutura química dos componentes: (a) benzoxazina, (b) Jeffamine ED-600, (c) NPOSS e (d) DPOSS. Adaptado das fichas técnicas dos fornecedores.

## 4.2 METODOLOGIA

A Figura 16 mostra o fluxograma da metodologia da caracterização das tintas. Todas as tintas foram caracterizadas pelos ensaios de queima, termogravimetria (TGA) e microcalorimetria de combustão (MCC). As camadas carbonosas formadas no ensaio de queima foram caracterizadas por ensaios de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e MCC. A eficiência protetora observada no ensaio de queima foi adotada como critério de seleção para as amostras de melhor desempenho. Assim, as três formulações de cada resina que apresentaram melhor comportamento neste ensaio foram também caracterizadas por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e suas respectivas camadas carbonosas caracterizadas por difração de raios-X (DRX). Estas tintas foram formuladas novamente e expostas ao envelhecimento UV, onde após o período de exposição foram caracterizadas por análise visual, FTIR e ensaio de queima.



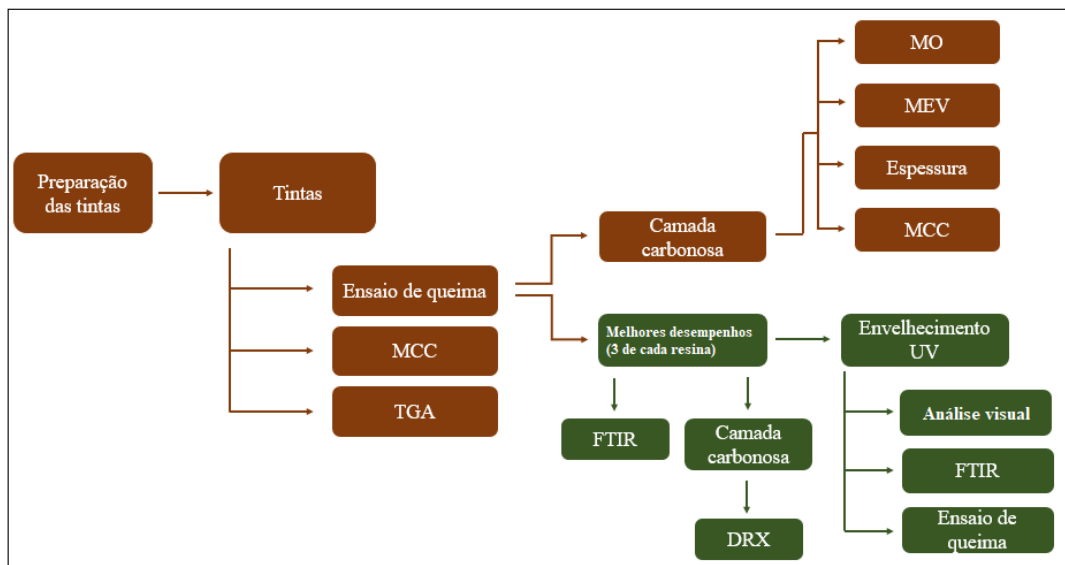


Figura 16. Fluxograma da metodologia adotada.

#### 4.2.1 Preparação das tintas

As tintas foram preparadas com base em formulações presentes em estudos realizados com revestimentos intumescentes (DE SÁ *et al.*, 2017; ULLAH; AHMAD, 2014). Diferentes formulações foram propostas igualmente para as resinas benzoxazina e epóxi e estão na Tabela 5. As concentrações utilizadas do NPOSS e DPOSS foram as necessárias para se obter 2% de silício na formulação intumescente, visto que esta concentração levou a bons resultados de estabilidade térmica no estudo realizado por Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2010a).

**Tabela 5.** Formulações das tintas intumescentes.

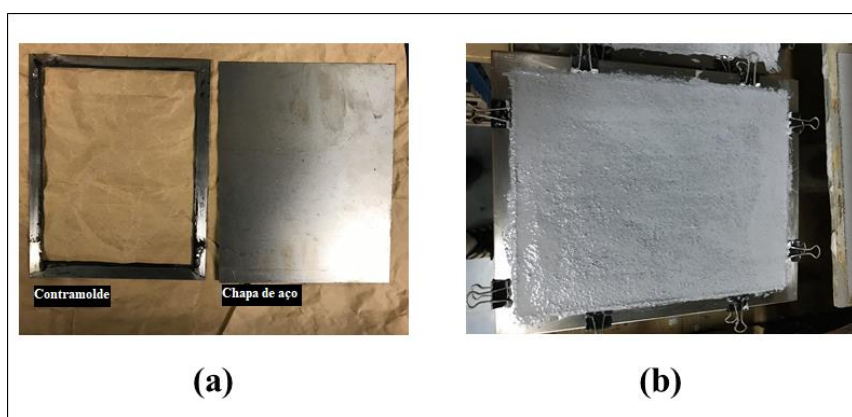
Amostra	Resina (%) <sup>a</sup>	Dol (%) <sup>b</sup>	TiO <sub>2</sub> (%)	Mel (%) <sup>c</sup>	GE (%) <sup>d</sup>	Ácido bórico (%)	APP (%)	NPOSS (%)	DPOSS (%)	PVC (%)
<b>Benzoxazina<sup>e</sup></b>										
<b>BP</b>	68	24	8	0	0	0	0	0	0	15,4
<b>BM</b>	40	24	8	12	0	4	12	0	0	44,5
<b>BG8</b>	44	24	8	0	8	4	12	0	0	46,6
<b>BG12</b>	40	24	8	0	12	4	12	0	0	56,2
<b>BMG6</b>	40	24	8	6	6	4	12	0	0	51,1
<b>BMG12</b>	28	24	8	12	12	4	12	0	0	68,3
<b>BGN</b>	26,7	24	8	0	12	4	12	13,3	0	70,9
<b>BGD</b>	30,8	24	8	0	12	4	12	0	9,2	66,1
<b>Epóxi<sup>f</sup></b>										
<b>EP</b>	68	24	8	0	0	0	0	0	0	14,3
<b>EM</b>	40	24	8	12	0	4	12	0	0	42,3
<b>EG8</b>	44	24	8	0	8	4	12	0	0	46,6
<b>EG12</b>	40	24	8	0	12	4	12	0	0	54,0
<b>EMG6</b>	40	24	8	6	6	4	12	0	0	48,9
<b>EMG12</b>	28	24	8	12	12	4	12	0	0	66,4
<b>EGN</b>	26,7	24	8	0	12	4	12	13,3	0	69,0
<b>EGD</b>	30,8	24	8	0	12	4	12	0	9,2	64,1

<sup>a</sup> % de resina seca. <sup>b</sup> Dol = dolomita. <sup>c</sup> Mel = melamina. <sup>d</sup> GE = grafite expansível. <sup>e</sup> teor de sólidos = 80% (fabricante). <sup>f</sup> teor de sólidos = 75% (fabricante).

Os componentes de cada formulação, com exceção do NPOSS, foram manualmente misturados e após incorporados às resinas. O componente NPOSS se tratava de um líquido de alta viscosidade, onde foi utilizado tetraidrofurano (Dinâmica) a 80 °C para solubilização e após foi incorporado às resinas. A dispersão dos componentes nas resinas foi feita através do dispersor WMA-GETZMANN GMBH DISPERMAT N1 acoplado de um disco tipo *cowless*, sob agitação constante de 6000 rpm durante 60 min, após a completa adição dos componentes. A manutenção da viscosidade do meio foi realizada utilizando metil-etil-cetona (Neon) nos sistemas contendo benzoxazina e uma mistura de xilol/butanol (Neon) na razão volumétrica 4:1 nos sistemas à base de resina epóxi. Após a etapa de dispersão, os agentes de cura foram adicionados manualmente aos sistemas nas seguintes proporções: benzoxazina/Jeffamine ED-600 25% m/m e epóxi/Aradur 450 19% m/m. O teor de agente de cura utilizado teve como base informações do fornecedor e foram calculados sobre o peso de resina seca.

## 4.2.2 Preparação das amostras

As chapas de aço AISI 1010 foram previamente desengraxadas com detergente, lixadas com lixa 80 e limpas com acetona. Sobre estas chapas, de dimensões (200 x 250 x 0,9) mm, foram fixados contramoldes retangulares de 1,5 mm de espessura para padronização dos revestimentos. Após a preparação da superfície, as tintas foram aplicadas sobre os substratos com auxílio de um extensor. As amostras foram expostas ao ar livre durante uma semana para a secagem completa dos revestimentos. A espessura final das tintas foi de  $1,3 \pm 0,1$  mm e cada amostra foi produzida em duplicata. Na Figura 17 é ilustrado o contramolde utilizado, bem como a chapa de aço e a tinta aplicada sobre o substrato.

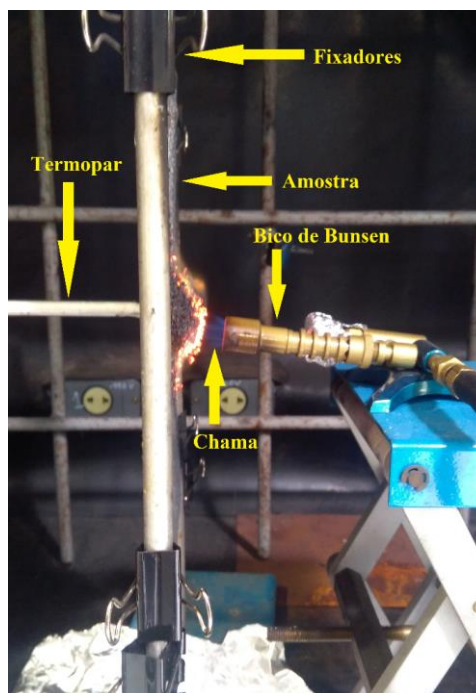


**Figura 17.** Imagem fotográfica de: (a) contramolde utilizado para padronização da espessura dos revestimentos e (b) tinta aplicada sobre o substrato.

## 4.2.3 Caracterização das tintas

### 4.2.3.1 Ensaio de queima

Para realização do ensaio de queima, as amostras foram fixadas na vertical a uma distância de 2,5 cm do bocal de um bico de Bunsen Orca modelo f70, onde uma chama era gerada pela queima de gás metano 99% (White Martins), que pode atingir temperatura máxima de 1200 °C. O monitoramento da temperatura na face posterior à da aplicação da chama (onde não há revestimento) foi realizado através de um termopar Thermomax tipo K. A distribuição de temperatura na face posterior à da aplicação da chama nas placas de aço foi monitorada por uma câmera termográfica Fluke Ti400 na região espectral do infravermelho. O ensaio foi conduzido durante 1 hora e realizado em duplicata. Na Figura 18 está ilustrada a montagem do sistema para este ensaio.



**Figura 18.** Sistema montado para o ensaio de queima.

#### **4.2.3.2 Microcalorimetria de combustão (MCC)**

A taxa de calor liberado pelas tintas foi analisada pela técnica de MCC, realizada em um microcalorímetro FAA modelo FTT, de acordo com a norma ASTM D7309-13 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011), utilizando amostras de aproximadamente 12 mg. O forno foi aquecido a 900 °C e com taxa de aquecimento de 60 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera inerte. Os produtos da pirólise gasosa foram oxidados na zona de combustão do forno juntamente com uma mistura de gases nitrogênio e oxigênio (80 e 20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, respectivamente). A taxa de calor liberado (HRR) foi calculada com base no consumo de oxigênio, de acordo com a relação de Huggett (HUGGET, 1980). Os valores de calor total liberado (THR) e pico da taxa de calor liberado (pHRR) foram obtidos a partir dos gráficos de HRR *versus* temperatura através do cálculo da área sob as curvas e pelo valor máximo de HRR, respectivamente, com auxílio do *software* Origin.

#### **4.2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica das tintas foi medida pela técnica de TGA, realizada utilizando o equipamento TA Instruments modelo TGA Q50 a uma taxa de aquecimento constante de 20 °C.min<sup>-1</sup>, em uma faixa de temperatura de 25 a 800 °C. A massa das amostras foi de

aproximadamente 5 mg e a análise foi conduzida sob ar sintético (atmosfera oxidante) com fluxo constante de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

#### ***4.2.3.4 Infravermelho por transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR/ATR)***

A técnica de FTIR/ATR foi realizada um espectrômetro Perkin-Elmer modelo Spectrum 1000, acoplado de um ATR, na faixa espectral de 600 a 2000 cm<sup>-1</sup>, para verificar o efeito dos agentes de cura de cada resina.

### **4.2.4 Caracterização da camada carbonosa**

#### ***4.2.4.1 Microscopia óptica (MO)***

O topo da região externa da camada carbonosa formada após o ensaio de queima das tintas foi analisado por MO utilizando um microscópio digital portátil Dino-lite Edge modelo AM7915MZT.

#### ***4.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

A região interior central da camada carbonosa foi caracterizada pela técnica de MEV, utilizando o microscópio eletrônico de varredura Phenom World modelo Pro X, com tensão de aceleração de 15 kV. A seção transversal desta região foi analisada. Para isso, foi realizado um corte na região central da camada carbonosa das amostras com auxílio de um bisturi, onde um pedaço da região foi retirado e colado sobre um *stub* com auxílio de uma fita de carbono.

#### ***4.2.4.3 Medida da expansão da camada carbonosa***

A expansão da camada carbonosa foi medida com auxílio do paquímetro digital Mitutoyo modelo CD-8"VC. A medida foi realizada medindo a espessura final da camada formada e subtraindo o valor de espessura inicial. Após, a relação do percentual expandido foi calculado em função da espessura inicial.

#### **4.2.4.4 Microcalorimetria de combustão (MCC)**

A técnica de MCC foi realizada nas cinzas da camada carbonosa para verificação de matéria orgânica remanescente ao ensaio de queima. As cinzas foram recolhidas na região da base da camada carbonosa (contato com a placa de aço) para esta caracterização. A massa das amostras e parâmetros do ensaio foram os mesmos utilizados na caracterização das tintas.

#### **4.2.4.4 Difração de raios-X (DRX)**

A técnica de DRX foi realizada para identificação de compostos estáveis termicamente presentes na camada carbonosa após o ensaio de queima. A medida foi realizada utilizando o equipamento Philips X'pert MPD com radiação CuK, taxa de varredura de  $0,05^\circ$  no intervalo de  $4^\circ$  a  $80^\circ$ . Para este ensaio, as amostras de cinzas foram previamente moídas com auxílio de um almofariz e pistilo. Posteriormente, as amostras foram peneiradas em peneira de abertura de  $40\ \mu\text{m}$ . A análise de DRX foi realizada somente para as três formulações de cada resina que apresentaram melhor resultado no ensaio de queima inicial.

#### **4.2.5 Envelhecimento ultravioleta**

As três formulações de cada resina que apresentaram melhor resultado no ensaio de queima inicial foram expostas ao envelhecimento UV, seguindo a norma ASTM D4329-13 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013). Para isto, estas formulações foram refeitas, aplicadas nas chapas de aço e colocadas em um simulador acelerado de intempéries Bass Equipamentos modelo UUV, com exposição à radiação de comprimento de onda  $340\ \text{nm}$ , irradiação  $0,89\ \text{W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{nm})^{-1}$  e com duração de 60 ciclos. O ciclo A foi escolhido (normalmente utilizado para materiais poliméricos), onde as amostras foram expostas durante 8h à radiação UV a  $60\ ^\circ\text{C}$  e 4h de condensação a  $50\ ^\circ\text{C}$ . O tempo total do ensaio foi de 30 dias (720 horas).

##### **4.2.5.1 Infravermelho por transformada de Fourier por micro Refletância Total Atenuada (FTIR/micro-ATR)**

A técnica foi realizada no equipamento Perkin-Elmer modelo Spectrum 100, acoplado de um micro-ATR, na faixa espectral de  $600$  a  $2000\ \text{cm}^{-1}$ , para caracterização das três

formulações de cada resina que apresentaram melhor resultado no ensaio de queima inicial para verificação do efeito da exposição ao envelhecimento UV.

#### ***4.2.5.2 Ensaio de queima***

O ensaio de queima foi realizado nas amostras expostas ao envelhecimento UV para verificação da influência da exposição na propriedade protetora para o substrato metálico. O ensaio foi realizado sob as mesmas condições descritas para as tintas que não foram expostas ao envelhecimento UV.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CURA DAS RESINAS

Inicialmente, um estudo dos agentes de cura de cada resina foi realizado através da técnica de FTIR. Esta caracterização foi realizada para verificar se os agentes de cura utilizados promoveriam a reticulação das resinas. A reação de cura é importante pois auxilia na melhora de propriedades como estabilidade estrutural e mecânica dos polímeros (BARTON *et al.*, 1998; CHANG *et al.*, 2014). Na Tabela 6 estão descritas as principais vibrações e o correspondente número de onda para cada resina.

**Tabela 6.** Principais vibrações de cada resina.

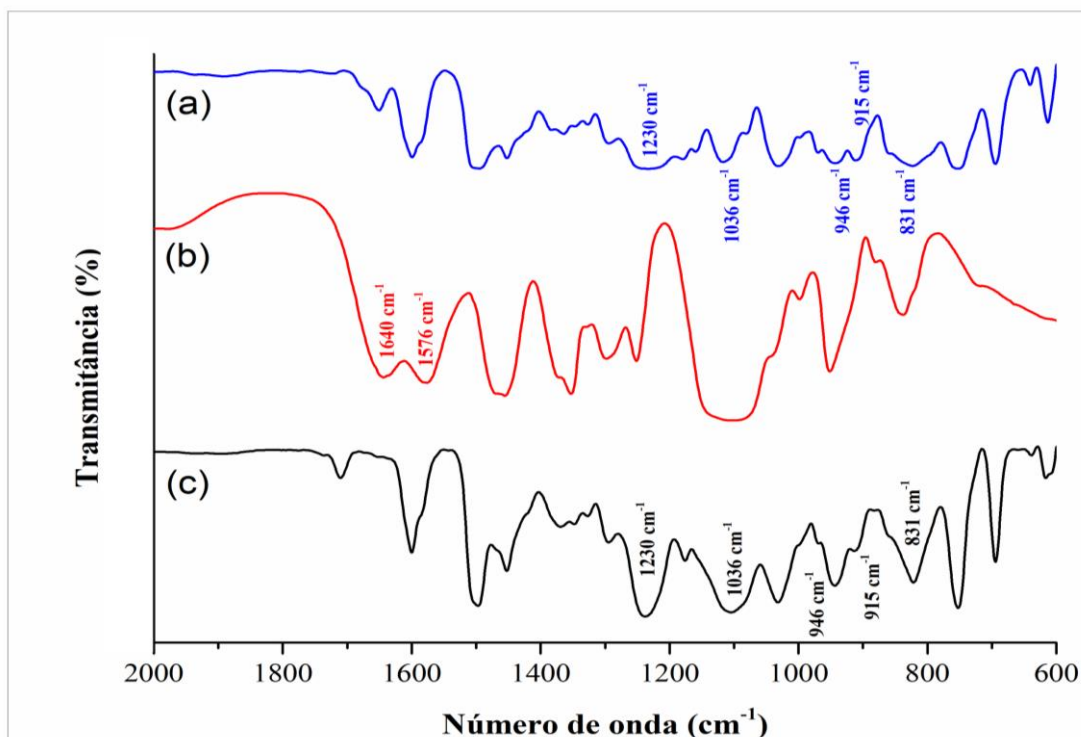
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Deformações e grupos associados
<b>Benzoxazina<sup>a</sup></b>	
1500	Fenila trissubstituída
1450	Fenila tetrasubstituída (no caso de polimerização)
960-910	Fenila acoplada de uma oxazina
<b>Epóxi<sup>b</sup></b>	
1668	Estiramento C=C em anéis aromáticos
1509	Estiramento C-C de aromáticos
1036	Estiramento C-O-C de éteres
915	Estiramento C-O de grupo oxirano
831	Estiramento C-O-C de grupo oxirano
772	Deformação <i>Rocking</i> de -CH <sub>2</sub>

<sup>a</sup> (ISHIDA, 2011); <sup>b</sup> (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012).

Como já citado na seção 3.1.1 (página 24), o mecanismo de cura da resina benzoxazina é dado pela abertura do anel oxazina em altas temperaturas (WANG; JENG; LIN, 2015). A benzoxazina utilizada neste estudo é um *grade* não-convencional deste polímero, pois trata-se de uma benzoxazina epoxidada que contém grupos glicidila em sua estrutura química (Figura 15a, página 40), sendo necessária a adição de um agente de cura que reaja com estes grupos funcionais para promover a total reticulação do polímero. O agente de cura fornecido pelo fabricante levava à formação de um material de rigidez muito elevada, inviabilizando a utilização da benzoxazina como revestimento. O composto Jeffamine ED-600, um poliéteramina (Figura 15b, página 40), foi escolhido como agente de cura para esta benzoxazina pois apresenta duas aminas primárias, grupos funcionais que promovem a cura de resinas epóxi (FAZENDA, 2009). Além disso, a Jeffamine ED-600 possui cadeia longa, podendo atuar como plastificante, aumentando a distância entre as cadeias poliméricas e



umentando a plasticidade do material (MARK, 2002). O espectro de FTIR da benzoxazina com e sem a adição do agente de cura contendo os principais picos pode ser visualizado na Figura 19.



**Figura 19.** Espectros de FTIR de: (a) benzoxazina sem agente de cura, (b) Jeffamine ED-600 e (c) benzoxazina com agente de cura.

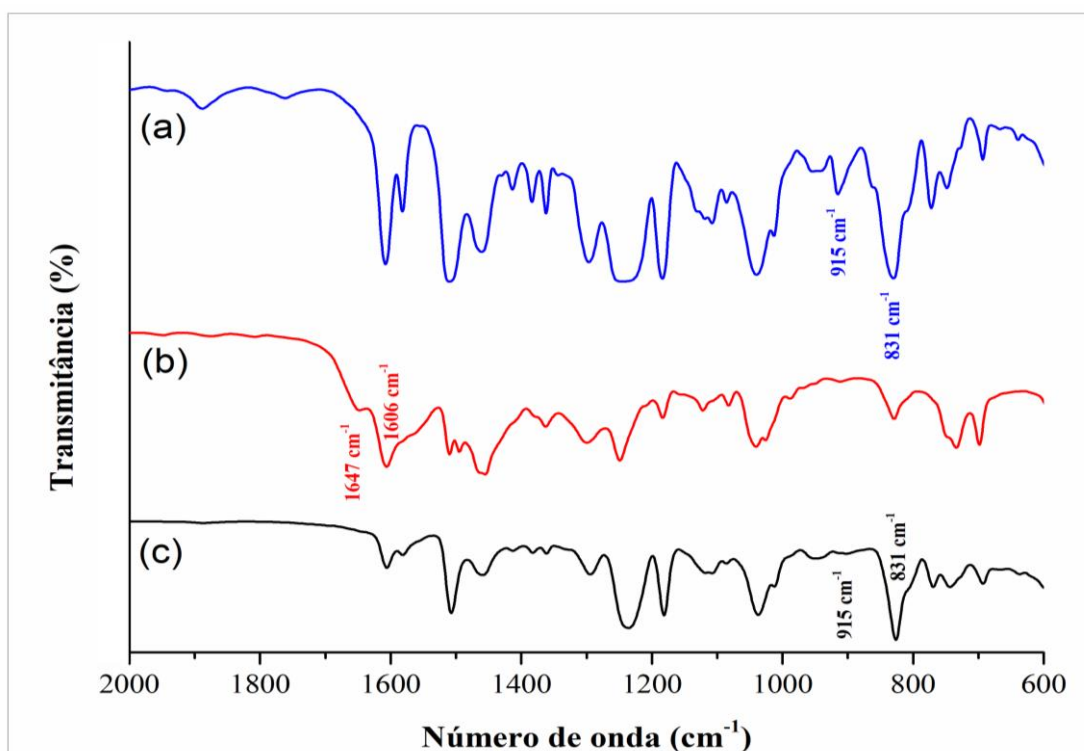
Na amostra sem adição de agente de cura, as bandas de absorção presentes em  $946\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença do anel oxazina, quando juntamente em presença das bandas em  $1036\text{ cm}^{-1}$  e  $1230\text{ cm}^{-1}$ , que são relacionados às vibrações simétricas e assimétricas dos estiramentos C-O-C do anel oxazina, respectivamente (ISHIDA, 2011; OHASHI *et al.*, 2016).

A presença da glicidila também foi evidenciada pela presença conjunta das bandas de absorção em  $831\text{ cm}^{-1}$  e  $915\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionados às vibrações dos estiramentos C-O-C e C-O dos grupos oxiranos, respectivamente (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012). No espectro da Jeffamine ED-600, as bandas de absorção em  $1640$  e  $1573\text{ cm}^{-1}$  são relativas às deformações angulares dos estiramentos N-H em aminas primárias (PAVIA *et al.*, 2009).

Já na amostra contendo o agente de cura, as bandas relativas à benzoxazina ( $946$ ,  $1036$  e  $1230\text{ cm}^{-1}$ ) continuaram presentes, indicando que a Jeffamine ED-600 não provoca a abertura do anel oxazina. Isto já era esperado devido à abertura acontecer em temperaturas superiores à  $220\text{ °C}$  (KISKAN, 2018). A diferença se deu nas bandas de absorção referentes ao oxirano

(parte epoxídica da resina), onde a banda de absorção localizada em  $915\text{ cm}^{-1}$  quase desaparece completamente, indicando que há muito pouca quantidade de grupos epoxídicos que não reagiram. A partir das análises de FTIR da benzoxazina adicionada do agente de cura, concluiu-se que o composto Jeffamine ED-600 reage com os grupos glicidila, indicando reação de cura. Também foi verificado visualmente que a utilização da Jeffamine ED-600 proporcionou a formação de um revestimento com característica plástica.

A cura da resina epóxi com Aradur 450 também foi verificada e os espectros estão presentes na Figura 20. Na resina epóxi sem adição do agente de cura, bandas de absorção em  $915$  e  $831\text{ cm}^{-1}$  são relativas à presença do grupo oxirano (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012). O Aradur 450 (uma poliamidoamina) apresenta bandas de absorção em  $1647$  e  $1606\text{ cm}^{-1}$ , relativos à deformação axial dos estiramentos C=O em amidas e à deformação angular do estiramento N-H em amidas (PAVIA *et al.*, 2009).



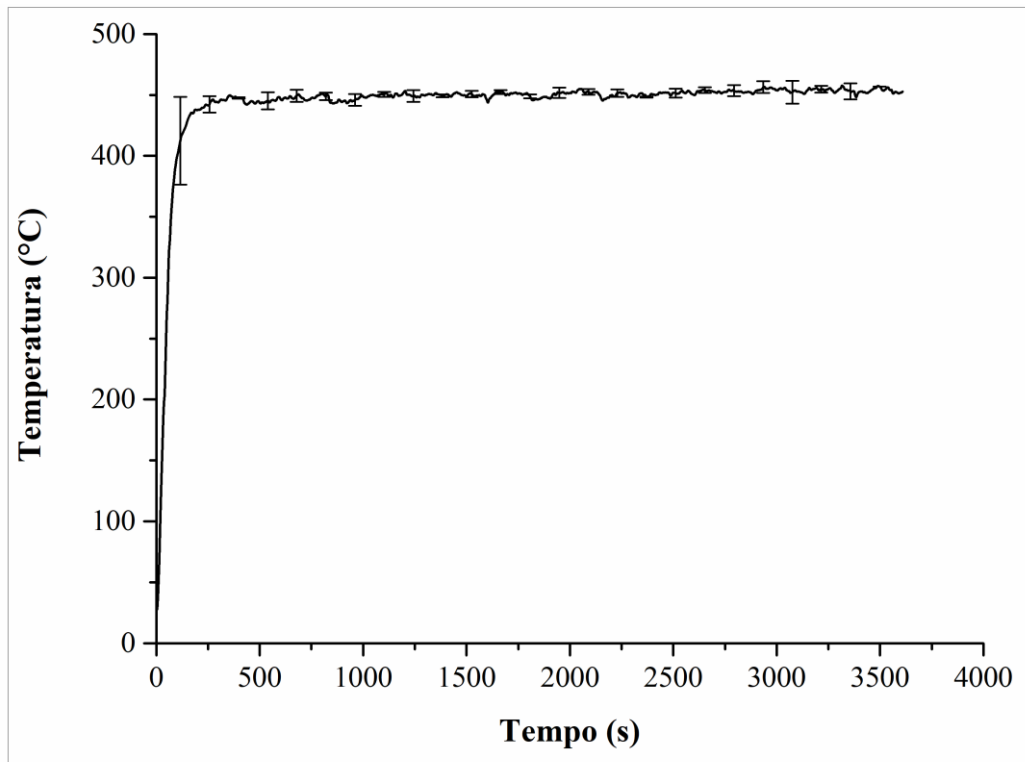
**Figura 20.** Espectros de FTIR de: (a) epóxi sem agente de cura, (b) Aradur 450 e (c) epóxi com agente de cura.

A partir dos espectros presentes na Figura 20, é observado que a banda de absorção em  $915\text{ cm}^{-1}$  desaparece quando o agente de cura Aradur 450 é adicionado ao sistema em temperatura ambiente, indicando reação de cura. Isto indica que os grupos glicidila foram consumidos, sendo possível concluir que a resina também está curada.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS

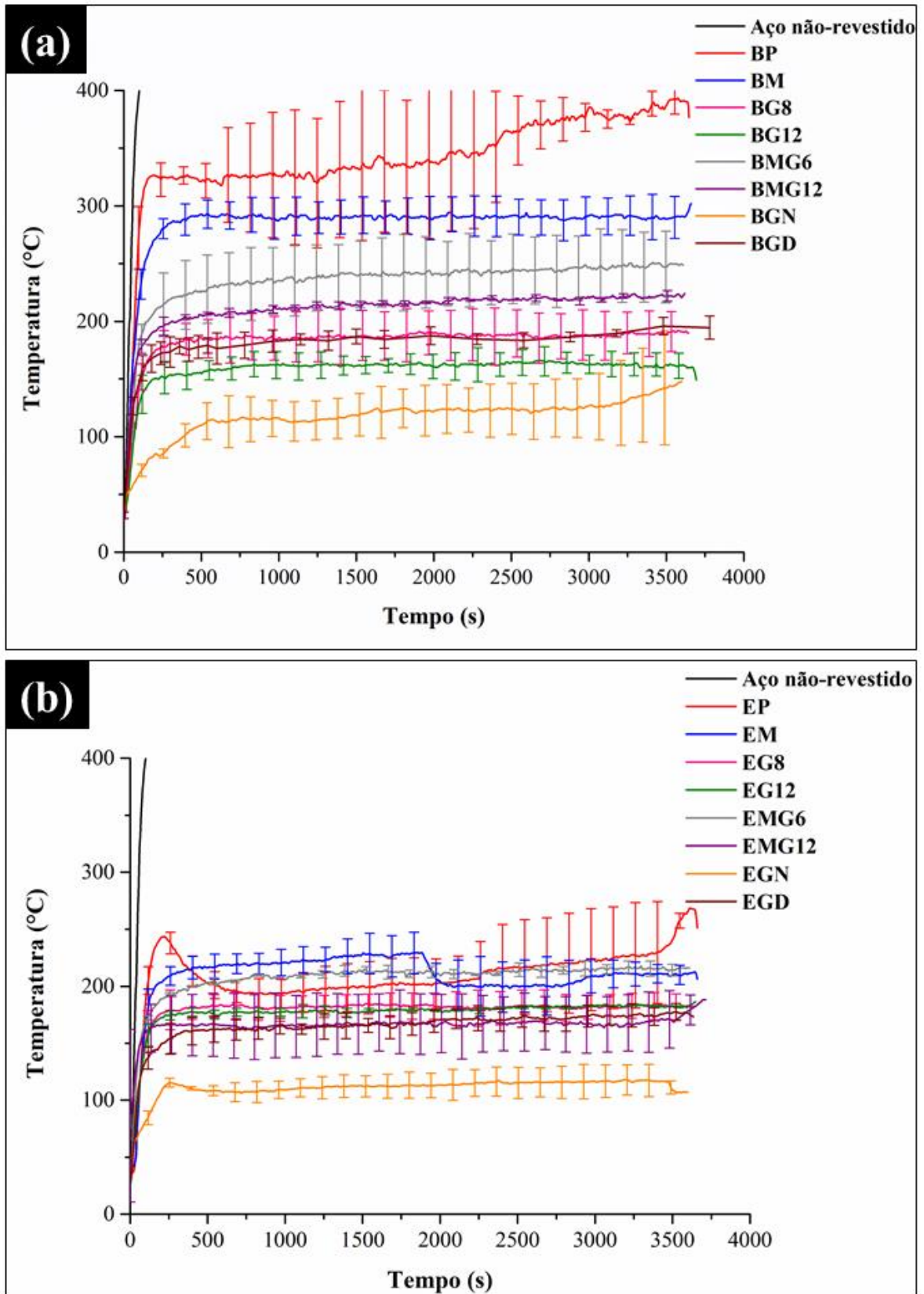
### 5.2.1 Eficiência protetora contra o fogo

Os perfis de temperatura obtidos a partir do monitoramento do ensaio de queima da placa sem revestimento pode ser conferido na Figura 21. Pode-se observar que a face posterior da placa de aço sem revestimento atingiu temperatura média próxima a 450 °C em aproximadamente 250 s de ensaio. Esta temperatura é muito próxima à temperatura crítica no qual o aço começa a perder grande parte de suas propriedades mecânicas (KANDOLA *et al.*, 2015). Esta medida foi utilizada como comparação para todos os ensaios de queima realizados.



**Figura 21.** Evolução da temperatura da face posterior à aplicação da chama na placa de aço sem revestimento.

Na Figura 22 estão apresentados os perfis de temperaturas das placas de aço revestidas com as formulações a base de resinas benzoxazina e epóxi. Na Tabela 7 são apresentados os valores de expansão da camada carbonosa originada após o ensaio de queima.



**Figura 22.** Evolução da temperatura da face posterior à aplicação da chama nas placas de aço contendo as formulações à base de resina (a) benzoxazina e (b) epóxi.

**Tabela 7.** Valores de expansão da camada carbonosa e temperaturas médias do ensaio de queima das amostras.

Amostra	Expansão (%)	Temperatura média (°C) <sup>a</sup>	Amostra	Expansão (%)	Temperatura média (°C) <sup>a</sup>
<b>Benzoxazina</b>			<b>Epóxi</b>		
<b>BP</b>	0	350	<b>EP</b>	0	250
<b>BM</b>	0	300	<b>EM</b>	0	220
<b>BG8</b>	530	190	<b>EG8</b>	592	190
<b>BG12</b>	862	150	<b>EG12</b>	608	190
<b>BMG6</b>	175	250	<b>EMG6</b>	211	210
<b>BMG12</b>	515	210	<b>EMG12</b>	684	170
<b>BGN</b>	685	130	<b>EGN</b>	2208	110
<b>BGD</b>	546	190	<b>EGD</b>	523	170

<sup>a</sup> Temperatura média observada a partir de 1800 s no ensaio de queima.

Inicialmente, foi possível verificar que as chamas aplicadas em todas as formulações intumescentes foram extinguidas em até 120 s de ensaio. Já nas amostras padrão de cada resina (BP e EP) os tempos de extinção das chamas foram superiores a 180 s. Nas amostras padrão de cada resina é possível observar que estas fornecem uma proteção para a placa de aço, onde as temperaturas médias para as formulações BP e EP foram de aproximadamente 350 °C e 250 °C, respectivamente. Porém, ao longo do tempo de ensaio, a temperatura média da face posterior das amostras contendo essas formulações aumenta, pois há formação de uma camada carbonosa pouco isolante térmica e não expandida, devido à ausência dos compostos responsáveis por conferir a propriedade intumescente ao sistema (DUQUESNE *et al.*, 2004). Os valores elevados do desvio padrão para estas amostras são devidos às formações não-homogêneas das camadas carbonosas.

Nas amostras contendo somente melamina como agente de expansão (BM e EM), a temperatura média da face posterior das placas de aço foi próxima a 300 °C na formulação à base de benzoxazina e 220 °C para a epóxi. Para ambas as resinas, esperava-se que as formulações contendo somente melamina como agente de expansão apresentassem a propriedade de intumescência, visto que este agente de expansão é comumente utilizado nos estudos de revestimentos intumescentes (LI *et al.*, 2015; MURAT UNLU *et al.*, 2017). Porém, foi observado que nas amostras contendo somente melamina, não houve expansão da camada carbonosa, como consta nas informações da Tabela 7, ou seja, não houve ocorrência do fenômeno de intumescência. Isto pode ser devido a viscosidade do sistema durante a queima da tinta ter sido elevada, impedindo a expansão da camada carbonosa pelos gases provindos da degradação da melamina na concentração utilizada.

Para todas as amostras contendo somente grafite expansível como agente de expansão (BG8, BG12, EG8 e EG12), houve a formação e expansão das camadas carbonosas, como pode ser conferido na Tabela 7. Isto corrobora com estudos precedentes que indicaram que o grafite expansível é um dos únicos agentes de expansão capaz de promover a expansão da camada carbonosa nos sistemas intumescentes bicomponentes (KRASSOWSKI; HUTCHINGS; QURESHI, 2012). Além disso, a expansão da camada carbonosa é um importante parâmetro na eficiência protetora do revestimento (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014). Não foi observada diferença significativa nas temperaturas médias na face posterior das placas de aço revestidas com as formulações EG8 e EG12, que ficaram próximas a 190 °C. Já entre as amostras BG8 e BG12 a diferença foi levemente maior, onde as placas revestidas com as formulações contendo 8% e 12% de grafite expansível apresentaram temperaturas médias na face posterior de 190 °C e 150 °C, respectivamente.

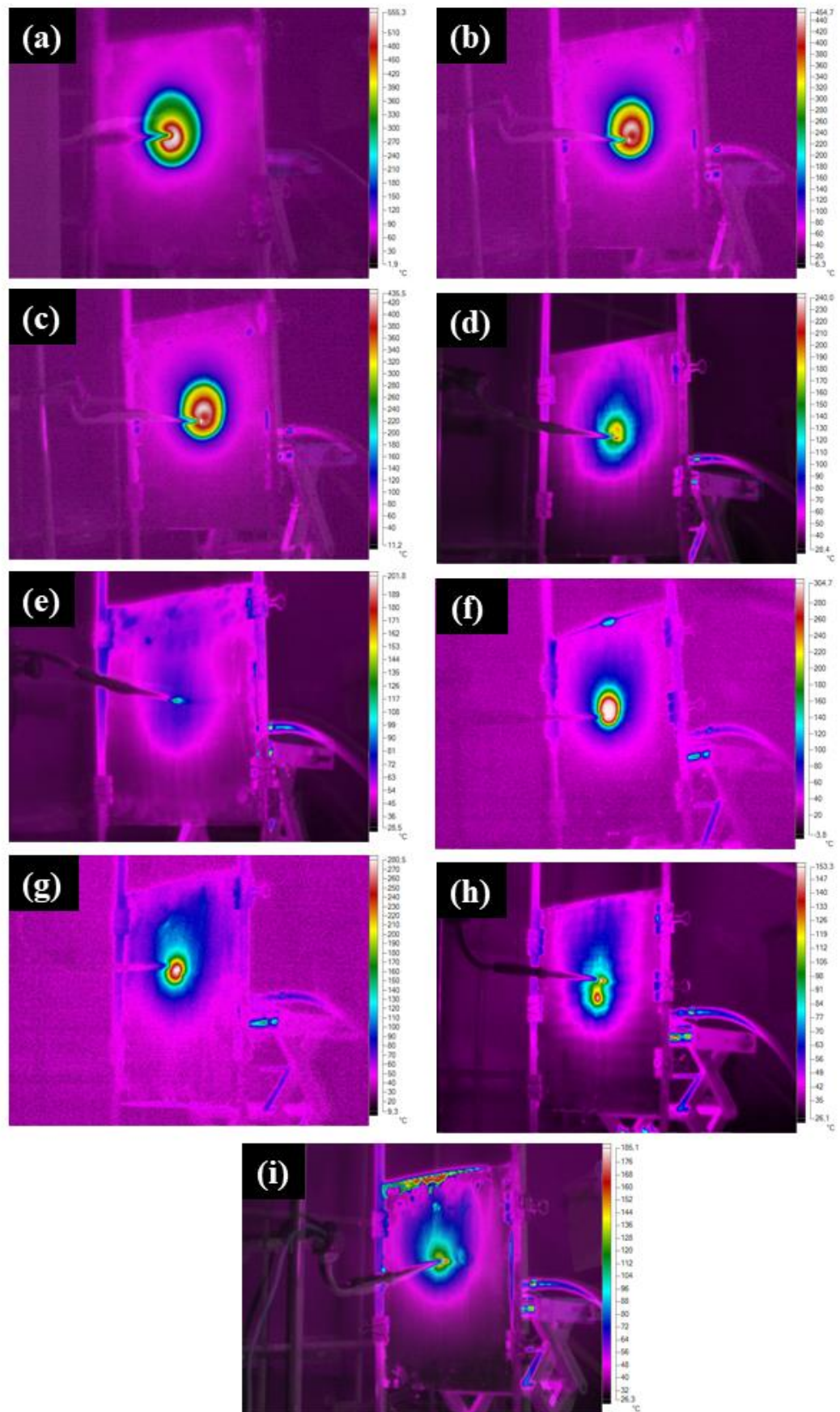
A adição simultânea dos dois agentes de expansão nas formulações, melamina e grafite expansível, resultou em comportamentos diferentes entre as tintas com base de benzoxazina e epóxi. Nas amostras com base de benzoxazina (BMG6 e BMG12) a adição de melamina ao sistema resultou em perda da eficiência na proteção antichama para o substrato em comparação às amostras contendo somente grafite expansível como agente de expansão, onde as temperaturas médias das placas revestidas com as formulações BMG6 e BMG12 foram próximas a 250 °C e 210 °C, respectivamente. Para as tintas com base epóxi, a formulação EMG6 apresentou um desempenho semelhante ao da formulação padrão e EM, indicando que a adição de 6% de grafite nas formulações contendo epóxi não resulta em melhoria do sistema quando exposto à chama. Já na placa revestida com a formulação EMG12, a temperatura média foi de aproximadamente 170 °C, uma diferença de aproximadamente 280 °C em relação a placa sem revestimento.

A adição do NPOSS e DPOSS nos sistemas intumescentes resultou na melhora do desempenho protetor das formulações. As placas revestidas com as formulações BGN e BGD apresentaram temperaturas médias próximas a 130 °C e 190 °C, respectivamente. Nas amostras com base de resina epóxi, EGN e EGD, as temperaturas médias foram próximas a 110 °C e 170 °C, respectivamente. A adição destes POSS se mostrou eficiente no aumento da proteção térmica dos revestimentos, algo que era esperado, pois estudos evidenciaram que a adição de POSS em polímeros nos sistemas retardantes de chama pode diminuir a mobilidade da cadeia polimérica causada pelo aumento de temperatura, tornando-os mais termicamente estáveis (PHILLIPS; HADDAD; TOMCZAK, 2004; VANNIER *et al.*, 2008).

É importante enfatizar que as temperaturas médias dos substratos revestidos com as formulações BGN e EGN foram de 130°C e 110 °C, respectivamente. Isto representa uma diminuição de temperatura média de aproximadamente 320 °C e 340°C, respectivamente, em relação à placa não-revestida, evidenciando a eficiência destas formulações. Com base nos resultados obtidos no ensaio de queima, as amostras BG12, BGN, BGD, EMG12, EGN e EGD foram as que apresentaram melhor resultado no ensaio de queima inicial. Estas foram, então, analisadas por FTIR e suas cinzas caracterizadas por DRX, sendo formuladas novamente e expostas ao envelhecimento UV.

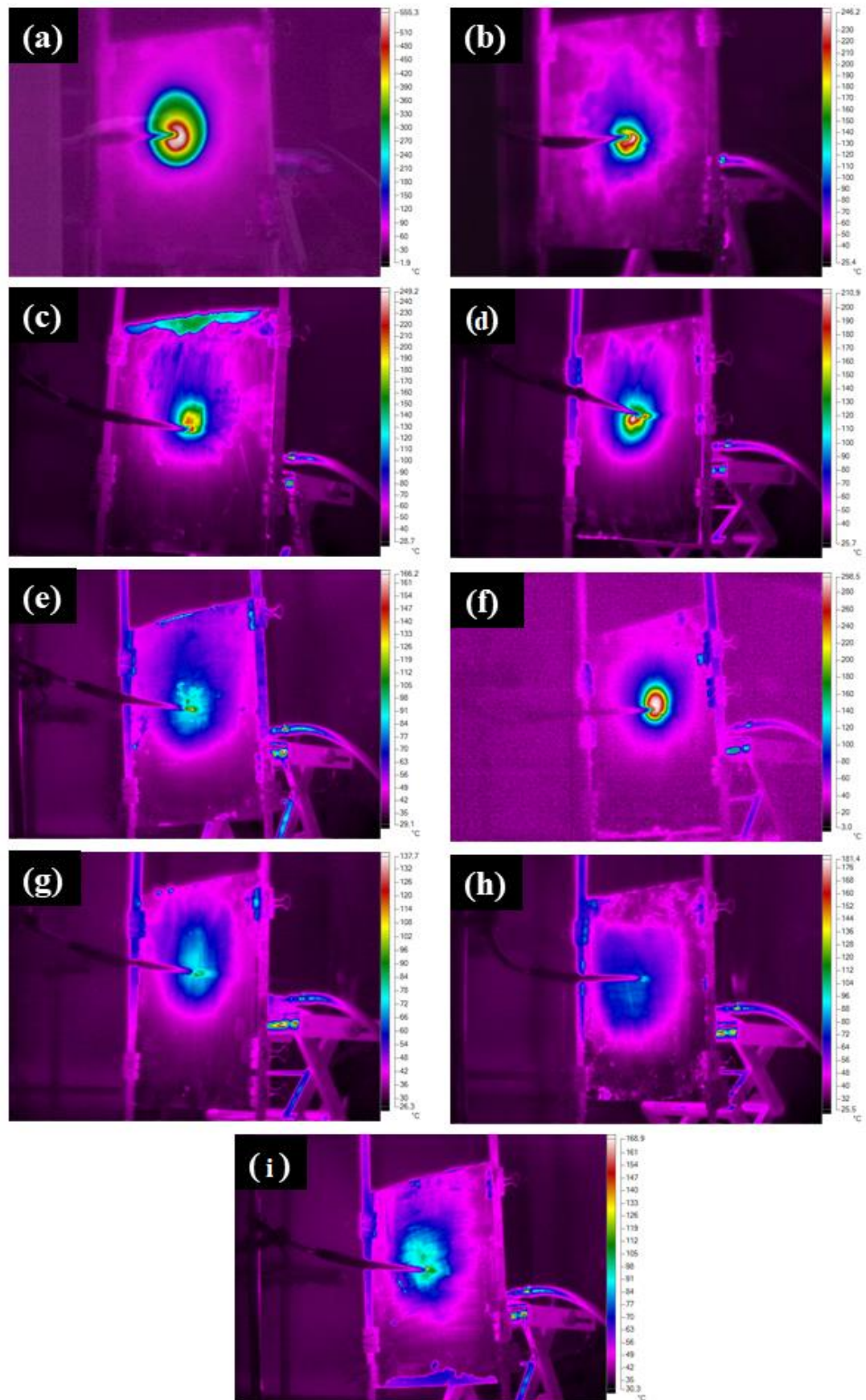
Como complemento ao monitoramento de temperaturas pelo termopar, as distribuições de temperaturas na face posterior das placas de aço revestidas com as formulações à base de benzoxazina e epóxi após 1h de ensaio estão apresentadas nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Observa-se que na região central das placas a temperatura é maior em comparação às outras regiões devido a estar na linha de aplicação da chama gerada pelo bico de Bunsen. O recobrimento da superfície das placas pelas formulações intumescentes aumenta a proteção contra o fogo em relação a placa não-revestida, caracterizado pela diminuição da temperatura. Também pode-se observar que as placas revestidas pelas formulações BG12, BGN, BGD, EMG12, EGN e EGD, são as que apresentaram distribuição de temperaturas de menores valores (Figuras 23e, 23h, 23i, 24g, 24h e 24i), corroborando com os valores de temperaturas médias obtidos através do monitoramento pelo termopar.





**Figura 23.** Distribuição de temperatura das formulações à base de benzoxazina: (a) Sem-revestimento, (b) BP, (c) BM, (d) BG8, (e) BG12, (f) BMG6, (g) BMG12, (h) BGN e (i) BGD.





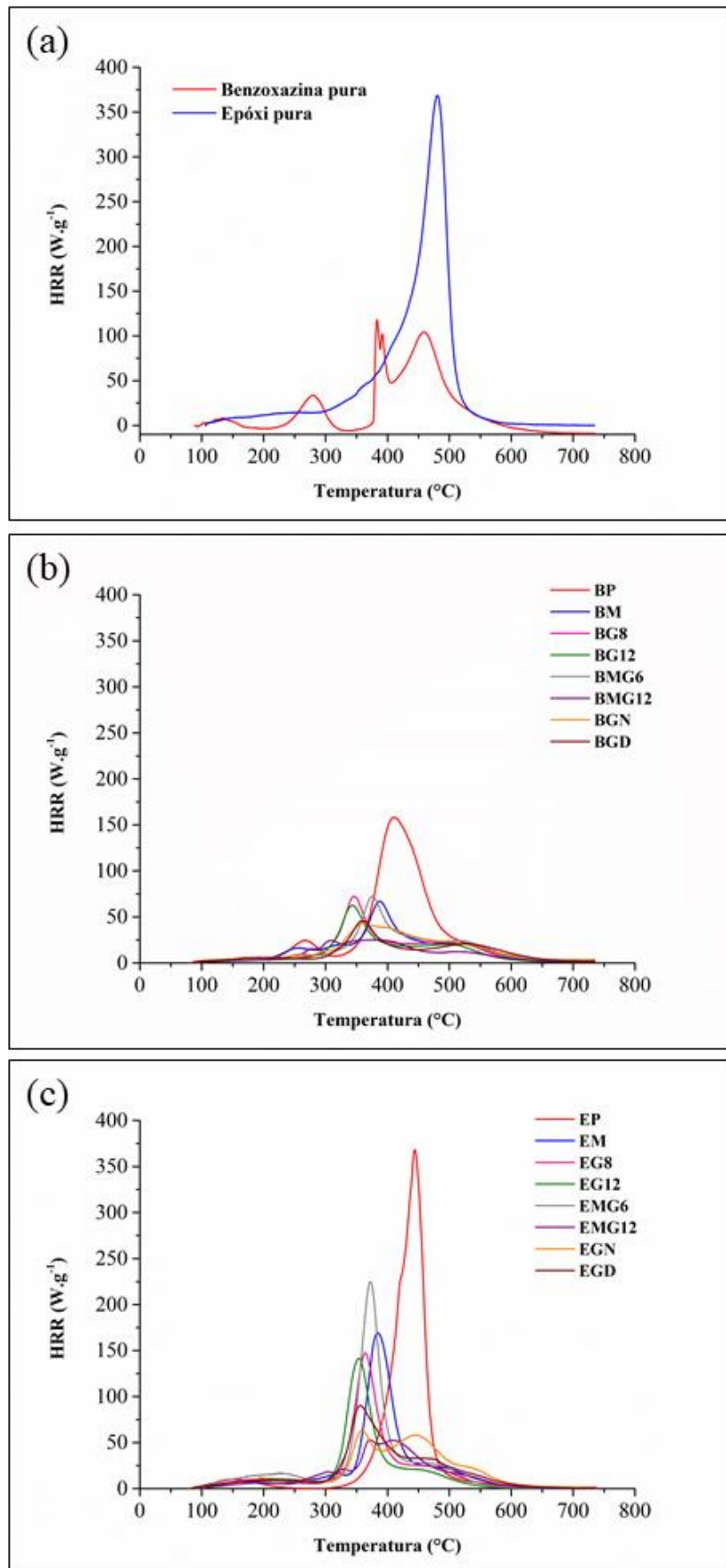
**Figura 24.** Distribuição de temperatura das formulações à base de epóxi: (a) Sem-revestimento, (b) EP, (c) EM, (d) EG8, (e) EG12, (f) EMG6, (g) EMG12, (h) EGN e (i) EGD.

### 5.2.2 Calor liberado pelas tintas

A técnica de MCC foi utilizada para medir o calor liberado pela combustão das tintas. As curvas obtidas estão presentes na Figura 25 e na Tabela 8 estão informações obtidas através da análise dessas curvas. Nos sistemas intumescentes, picos de liberação de calor de menor intensidade e mais largos em relação aos respectivos padrões (BP e EP) são observados, características de sistemas retardantes de chama (HOWELL; SUN, 2018).

A partir da Tabela 8 são observadas diferenças nos valores de pHRR e THR entre as formulações à base de resina benzoxazina e epóxi, também observadas nos valores de HRR (Figura 25). Esta diferença é mais perceptível quando são comparados os valores de pHRR, nos quais os referentes às formulações contendo resina epóxi são mais de duas vezes superiores aos das formulações contendo benzoxazina. Por causa de sua estrutura química, altamente aromática e com grande quantidade de aminas terciárias, a benzoxazina não libera uma quantidade de calor elevada. Isto ocorre pois, ao serem submetidos ao aumento de temperatura, estes grupos funcionais presentes na resina não contribuem significativamente no THR, não ocorrendo o mesmo com a resina epóxi por possuir grupos funcionais que contribuem para a liberação de calor (SONNIER *et al.*, 2017).

Foi observado que a adição do NPOSS e DPOSS em ambas as resinas não influenciou significativamente no calor liberado em comparação às demais formulações, o que era esperado por estes compostos caso atuassem como retardantes de chama. (ZHANG; LI; YANG, 2011). O mesmo foi observado por Bourbigot *et al.*, que ao utilizarem polivinil POSS no polipropileno não observaram diferença significativa no pHRR e no THR. Com isso, concluíram que o POSS utilizado no estudo não atuava como retardante de chama, mas sim como um estabilizador de calor, aumentando a resistência à ignição do material (BOURBIGOT *et al.*, 2005). A partir desta premissa, conclui-se que os POSS utilizados nas formulações intumescentes (NPOSS e DPOSS) não atuam como retardantes de chama, mas sim estabilizadores de calor.



**Figura 25.** Calor liberado *versus* temperatura: (a) resinas puras, (b) tintas à base de benzoxazina e (c) tintas a base de epóxi.

Tabela 8. Informações obtidas a partir dos gráficos de microcalorimetria.

Amostra	pHRR (W.g <sup>-1</sup> )	THR (kJ.g <sup>-1</sup> )	Amostra	pHRR (W.g <sup>-1</sup> )	THR (kJ.g <sup>-1</sup> )
<b>Benzoxazina</b>			<b>Epóxi</b>		
<b>Pura</b>	118,1	13,4	<b>Pura</b>	368,6	28,5
<b>BP</b>	158,1	17,8	<b>EP</b>	368,4	20,8
<b>BM</b>	67,0	9,9	<b>EM</b>	169,1	13,3
<b>BG8</b>	72,4	9,1	<b>EG8</b>	147,2	11,8
<b>BG12</b>	62,8	7,8	<b>EG12</b>	141,5	10,8
<b>BMG6</b>	72,3	9,8	<b>EMG6</b>	142,8	15,3
<b>BMG12</b>	25,3	6,4	<b>EMG12</b>	53,2	9,2
<b>BGN</b>	43,2	9,5	<b>EGN</b>	63,7	12,1
<b>BGD</b>	46,2	7,6	<b>EGD</b>	90,3	11,8

A partir da Figura 25 e dos valores presentes na Tabela 8, observou-se que praticamente todas as formulações propostas apresentaram valores de THR inferiores às suas respectivas resinas puras, com exceção das formulações a base de resina benzoxazina, onde a resina pura apresentou valor de THR inferior ao padrão BP. A adição das cargas (TiO<sub>2</sub> e dolomita) pode ter resultado em uma modificação do comportamento da degradação térmica da resina. A fim de verificar a influência da resina no THR, foi realizada uma comparação entre o valor esperado de THR e o valor obtido através da medida experimental de THR das formulações. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores comparativos de THR das formulações.

Amostra	% resina <sup>a</sup>	THR espera- do (kJ.g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	THR experi- mental (kJ.g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Amostra	% resina <sup>a</sup>	THR espera- do (kJ.g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	THR experi- mental (kJ.g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
<b>Benzoxazina</b>				<b>Epóxi</b>			
<b>Pura</b>	100	-	13,4	<b>Pura</b>	100	-	28,5
<b>BP</b>	68	9,3	12,1	<b>EP</b>	68	19,4	14,1
<b>BM</b>	40	5,4	4,0	<b>EM</b>	40	11,4	5,3
<b>BG8</b>	44	6,0	4,0	<b>EG8</b>	44	12,5	5,2
<b>BG12</b>	40	5,4	3,1	<b>EG12</b>	40	11,4	4,3
<b>BMG6</b>	40	5,4	3,9	<b>EMG6</b>	40	11,4	6,1
<b>BMG12</b>	28	3,8	1,8	<b>EMG12</b>	28	8,0	2,6
<b>BGN</b>	26,7	3,6	2,5	<b>EGN</b>	26,7	7,6	3,2
<b>BGD</b>	30,8	4,2	2,3	<b>EGD</b>	30,8	8,8	3,6

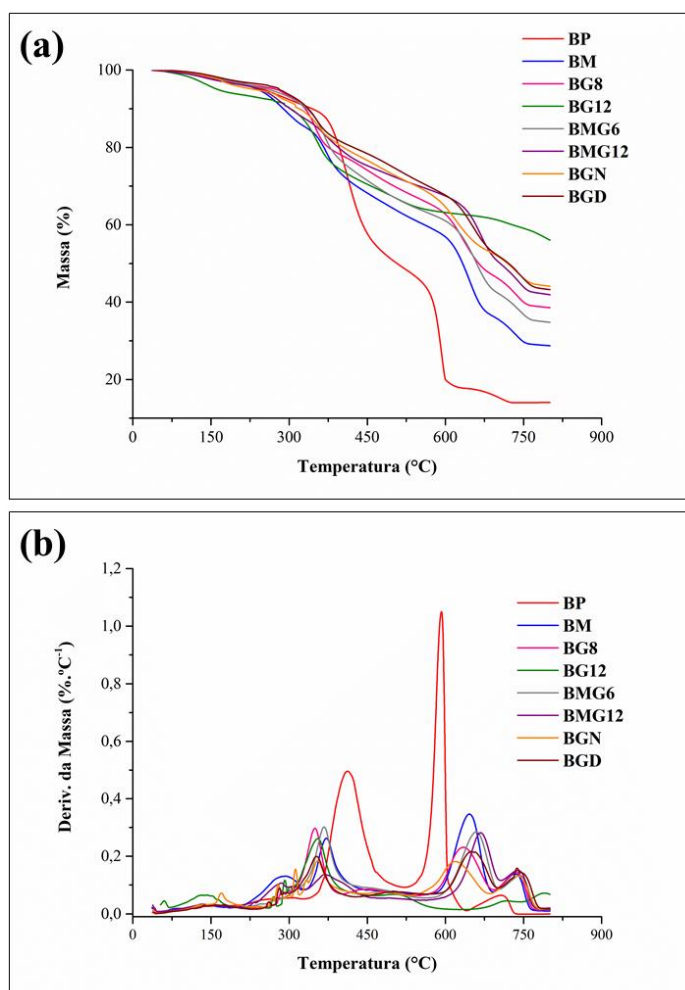
<sup>a</sup> com base no PVC das formulações; <sup>b</sup> cálculo realizado em relação ao valor de THR da resina pura; <sup>c</sup> cálculo realizado em relação ao THR experimental de cada amostra.

A partir dos dados apresentados na Tabela 9, observa-se que em todas as formulações intumescentes o valor de THR calculado a partir dos valores experimentais para as resinas é

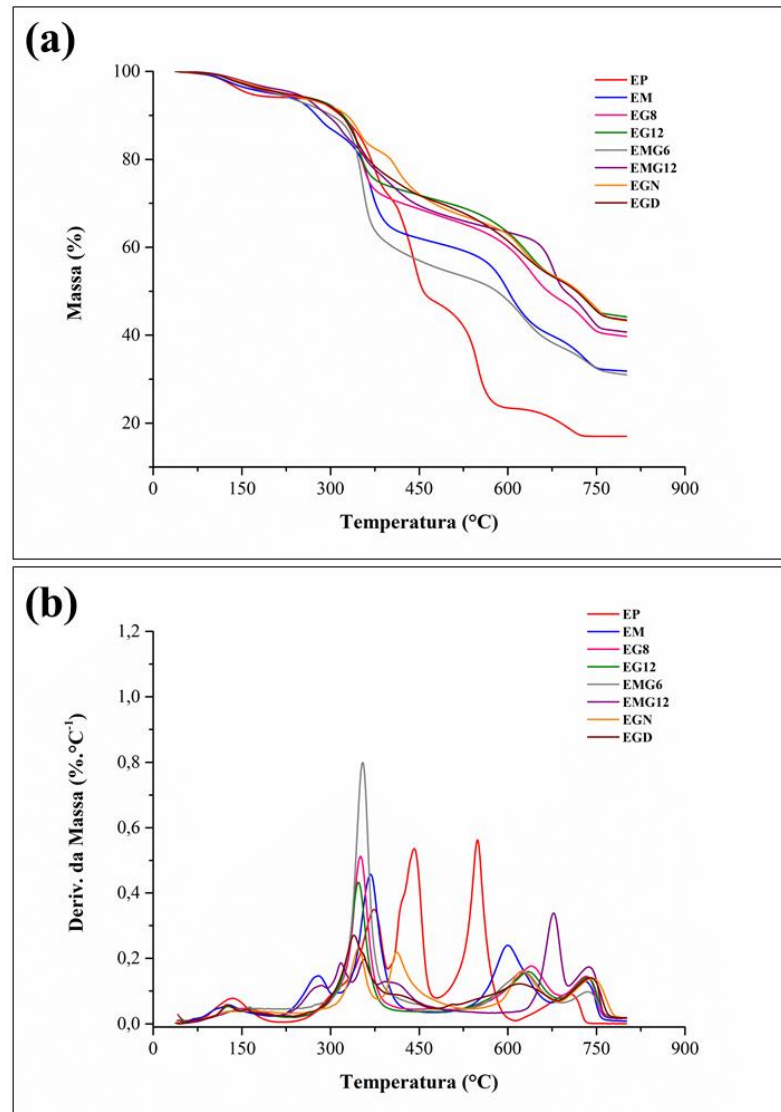
sempre menor em comparação aos valores teóricos previstos, indicando que a adição dos pigmentos pode auxiliar na proteção da resina. Nas amostras a base de resina epóxi, é observada grande diferença entre os valores de THR calculados a partir dos dados experimentais e os teóricos. Além da proteção da resina por parte dos pigmentos, isto pode indicar um efeito sinérgico no comportamento retardante de chama entre os componentes destas formulações (GAO; YANG; YANG, 2006).

### 5.2.3 Estabilidade térmica das tintas

A técnica de TGA foi utilizada com o objetivo de verificar a estabilidade térmica das tintas formuladas na presença de uma atmosfera oxidante, verificar a presença de compostos estáveis em altas temperaturas e quantificar o resíduo final gerado. Nas Figuras 26 e 27 estão presentes os termogramas e as curvas DTGA das formulações à base de resina benzoxazina e epóxi, respectivamente. Na Tabela 10 estão parâmetros obtidos a partir destas curvas.



**Figura 26.** (a) Termogramas TGA e (b) curvas DTGA das formulações à base de resina benzoxazina.



**Figura 27.** (a) Termogramas TGA e (b) curvas DTGA das formulações à base de resina epóxi.

Em atmosfera oxidante, a matéria orgânica presente no sistema é degradada a partir de reações termo-oxidativas. Estes tipos de reações também ocorrem com os materiais inorgânicos presentes, como o  $\text{TiO}_2$  e a dolomita, diferentemente do que acontece em atmosfera inerte (NAVEEN; PREMALATHA, 2014). A partir das informações contidas na Tabela 10, pode-se observar que as formulações intumescentes de cada resina apresentam elevada quantidade de resíduo gerado, comparadas com seus respectivos padrões. Esta quantidade de resíduo gerado presente em 800 °C indica a formação de compostos termicamente estáveis nesta temperatura e que auxiliam na eficiência protetora do revestimento intumescente (NOVOZHILOV *et al.*, 2011). Corroborando com esta afirmação, destaca-se que as três amostras de cada resina (BG12, BGN, BGD, EMG12, EGN e EGD) que apresentam melhor resultado no ensaio de queima inicial (Figura 22, página 52) são também as mesmas que apresentaram maior quantidade de resíduo gerado ao final da análise.

**Tabela 10.** Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTGA.

<b>Amostra</b>	<b>Resíduo a 800 °C (%)</b>	<b>Temperatura dos picos das curvas DTGA (°C)</b>
<b>Benzoxazina</b>		
<b>BP</b>	14,5	413/593/706
<b>BM</b>	28,7	133/293/371/500/646/736
<b>BG8</b>	36,8	138/284/389/452/634/735
<b>BG12</b>	50,1	143/292/355/514/503/790
<b>BMG6</b>	34,8	152/250/367/492/659/742
<b>BMG12</b>	41,9	133/285/367/492/668/739
<b>BGN</b>	44,1	170/278/354/488/618/742
<b>BGD</b>	43,2	159/281/352/504/647/737
<b>Epóxi</b>		
<b>EP</b>	16,8	135/373/442/549/704
<b>EM</b>	31,4	129/276/368/600/732
<b>EG8</b>	39,7	125/351/639/735
<b>EG12</b>	40,2	127/347/634/737
<b>EMG6</b>	31,0	162/268/354/628/738
<b>EMG12</b>	44,7	135/356/413/677/741
<b>EGN</b>	43,3	151/347/412/623/746
<b>EGD</b>	43,5	124/339/421/618/742

Os picos presentes nas curvas DTGA (Figuras 26b e 27b) e descritos na Tabela 10 são referentes aos eventos de degradação dos componentes presentes nas formulações. Os picos presentes entre 130 °C e 170 °C estão relacionados a temperatura de degradação máxima do ácido bórico, que ao sofrer desidratação pode levar à formação de ácido metabórico (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006b; ULLAH; AHMAD; YUSOFF, 2013). Nas formulações contendo melamina (BM, BMG6, BMG12, EM, EMG6 e EMG12), o evento de degradação deste composto pode ocorrer em temperaturas entre 250 e 400 °C, levando a liberação e gases como NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> (COSTA; CAMINO, 1988; HAZWANI DZULKAFI *et al.*, 2017).

A degradação do grafite expansível é dada na faixa de temperatura entre 220 °C até 300 °C, causada pelo processo redox entre o grafite e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> interlamelar. Esta reação causa a expansão irreversível do grafite e a liberação de gases como SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (DUQUESNE *et al.*, 2001; WANG; HAN; KE, 2007).

Em atmosfera oxidante, a resina epóxi pode apresentar três eventos de degradação, nas temperaturas próximas a 350 °C, 450 °C e 550 °C (WANG *et al.*, 2010b). Nas formulações contendo benzoxazina, os eventos localizados entre 350 °C e 450 °C também são devidos à degradação da cadeia principal da resina (HEMVICHIAN; ISHIDA, 2002).



O APP pode apresentar dois estágios de degradação, o primeiro sendo nas temperaturas próximas a 350 °C, formando ácido fosfórico e liberando gases como NH<sub>3</sub>, e o segundo em temperaturas entre 500 °C e 650 °C, devido à degradação das cadeias de fosfato (CAMINO *et al.*, 1985; ZHANG; CHEN; FANG, 2013). Os picos nas curvas DTGA em temperaturas próximas a 700 °C estão relacionados aos eventos degradativos da dolomita (GUNASEKARAN; ANBALAGAN, 2007).

Não foram observados picos nas curvas DTGA na região entre 220 °C e 300 °C nas formulações EG8 e EG12, referentes à degradação do grafite expansível, porém, um estudo evidenciou que, na presença de resina epóxi, o evento de degradação do grafite expansível pode ser deslocado para temperaturas próximas a 370 °C, sobrepondo-se ao evento de degradação da resina (ULLAH; AHMAD, 2014).

A degradação do NPOSS e do DPOSS está relacionada aos picos próximos as temperaturas de 450 °C e 650 °C, respectivamente. Os termogramas individuais destes compostos são apresentados no Apêndice A.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA CARBONOSA

#### 5.3.1 Morfologia da camada formada

A camada carbonosa formada a partir da exposição das tintas à fonte de calor é de extrema importância para a efetividade do sistema retardante de chama. As micrografias dos topos das camadas formadas nas formulações à base de benzoxazina e epóxi são apresentadas nas Figuras 28 e 29, respectivamente. Nas amostras padrão de cada resina é possível visualizar que a camada carbonosa formada não foi eficiente durante todo o tempo do ensaio de queima, resultando na exposição do aço (Figuras 28a e 29a). A exposição do aço à chama leva ao aumento da temperatura deste, como pode ser observado nos resultados do ensaio de queima (Figura 22, página 52).

Já as amostras contendo somente melamina como o agente de expansão, não houve expansão da camada carbonosa (Tabela 7, página 53) e houve a formação de fissuras ao longo da camada, para as formulações de ambas as resinas. A presença de fissuras compromete o desempenho da camada carbonosa pois permite que ocorra passagem do calor até o substrato, elevando a temperatura (KREH, 2016). As Figuras 28b e 29b mostram que as fissuras nas camadas das amostras BM são levemente mais largas em comparação às da EP, corroborando



com os resultados de queima onde as placas revestidas com a formulação BP apresentaram maior temperatura em comparação às revestidas com EP.

Para todas as formulações contendo grafite expansível na formulação, são observadas as estruturas vermiculares chamadas *wormlikes*, que são as formações típicas oriundas da expansão irreversível do grafite através do afastamento interlamelar causado pela degradação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presente no grafite expansível (KRASSOWSKI; HUTCHINGS; QURESHI, 2012; ZHAO; PANG; LIN, 2016). Também, observou-se que as camadas carbonosas das formulações contendo grafite expansível são porosas, favorecendo a efetividade protetora da camada pois quanto mais porosa uma estrutura, menor a condutividade térmica dela (ALONGI; HAN; BOURBIGOT, 2014; WLADYKA-PRZYBYLAK; KOZLOWSKI, 1999).

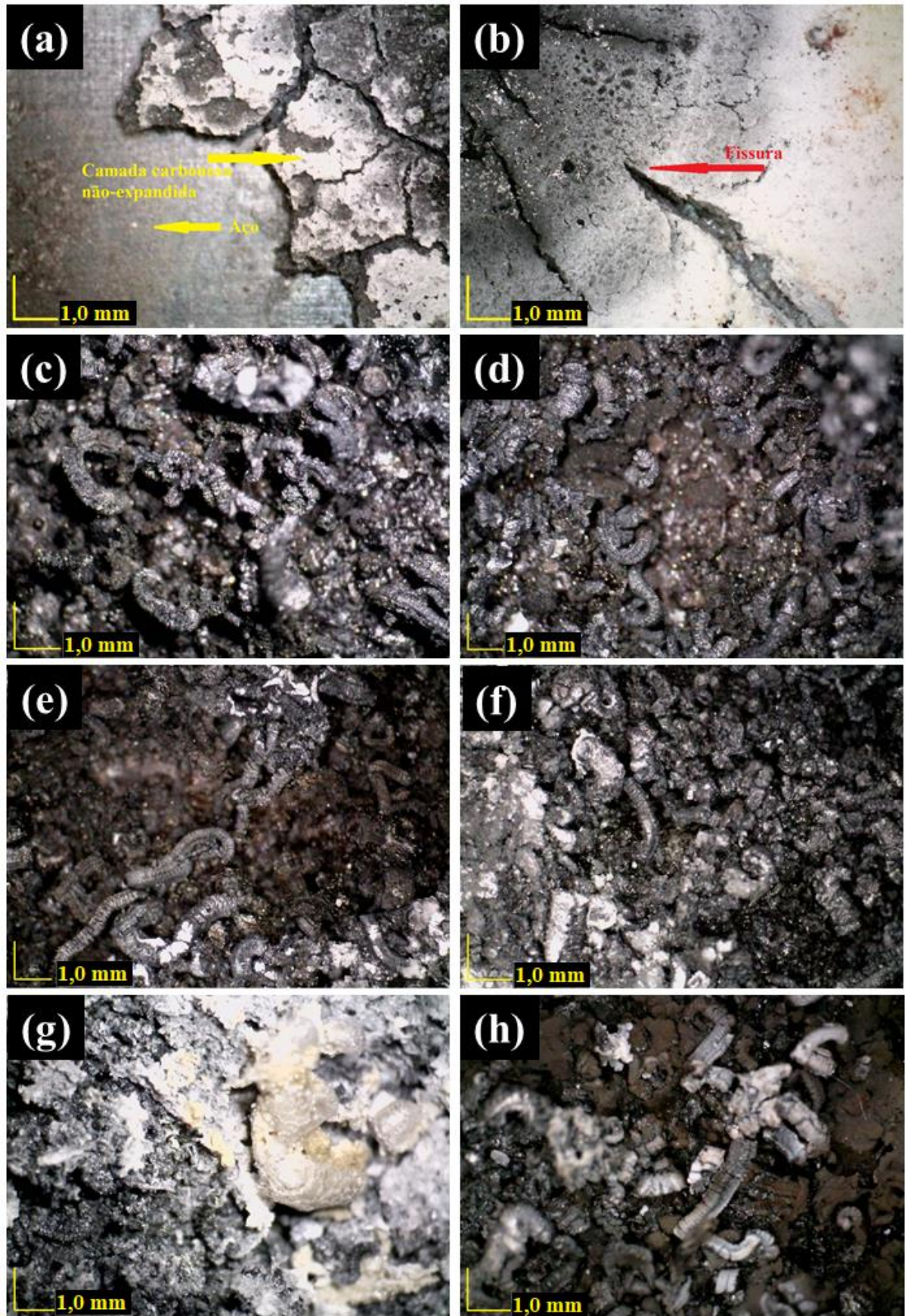
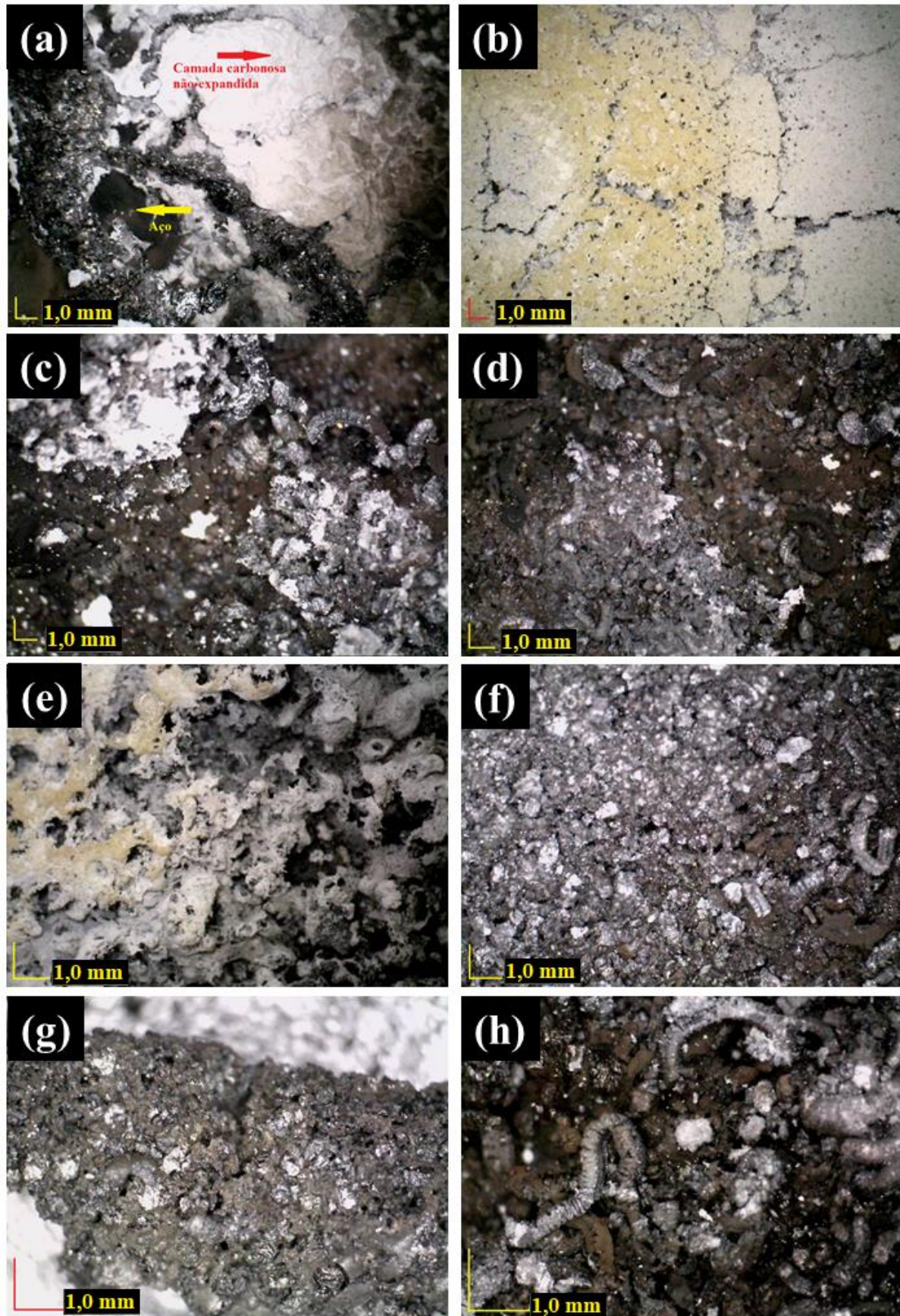


Figura 28. MO do topo das camadas carbonosas das formulações (a) BP, (b) BM, (c) BG8, (d) BG12, (e) BMG6, (f) BMG12, (g) BGN e (h) BGD.





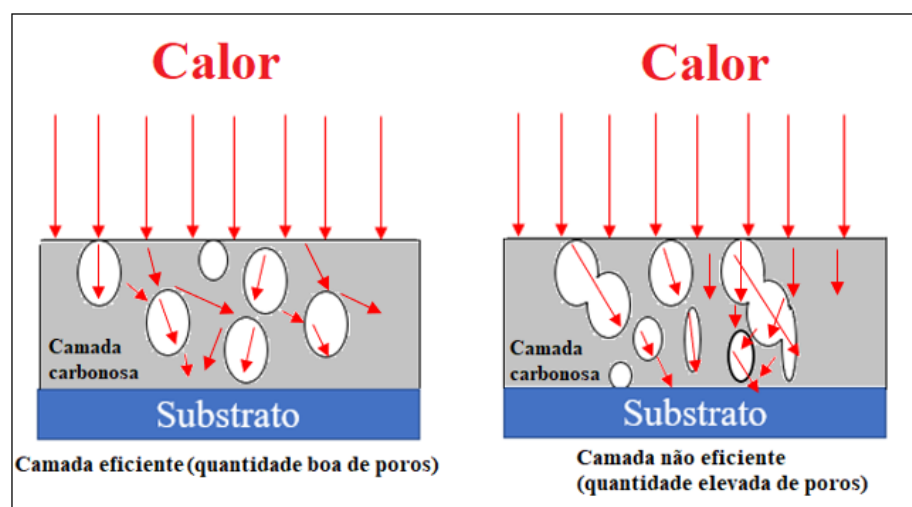
**Figura 29.** MO do topo das camadas carbonosas das formulações (a) EP, (b) EM, (c) EG8, (d) EG12, (e) EMG6, (f) EMG12, (g) EGN e (h) EGD.

A fim de caracterizar o interior da parte central da camada intumescente expandida (Figura 30), uma amostra de cada camada foi cortada transversalmente nesta região e analisada por MEV, com exceção das amostras BP e EP pois não expandiram.



**Figura 30.** Imagem fotográfica da região analisada pela técnica de MEV.

A presença de poros na camada carbonosa é necessária pois auxiliam na diminuição da condutividade térmica da camada, pois os poros dificultam a passagem do calor. Porém, quando a quantidade de poros é muito elevada, eles acabam de conectando e formando caminhos que auxiliam na passagem de calor (como pode ser visualizado na Figura 31). Na Figura 32 são apresentadas as micrografias das camadas carbonosas das formulações contendo benzoxazina. Apesar da presença de poros ser necessária para aumentar a eficiência protetora de uma camada carbonosa, observa-se que a camada da amostra BM (Figura 32a) apresenta elevada quantidade de poros que acabam se conectando e formando caminhos que permitem a passagem de calor, aumentando a temperatura do substrato.

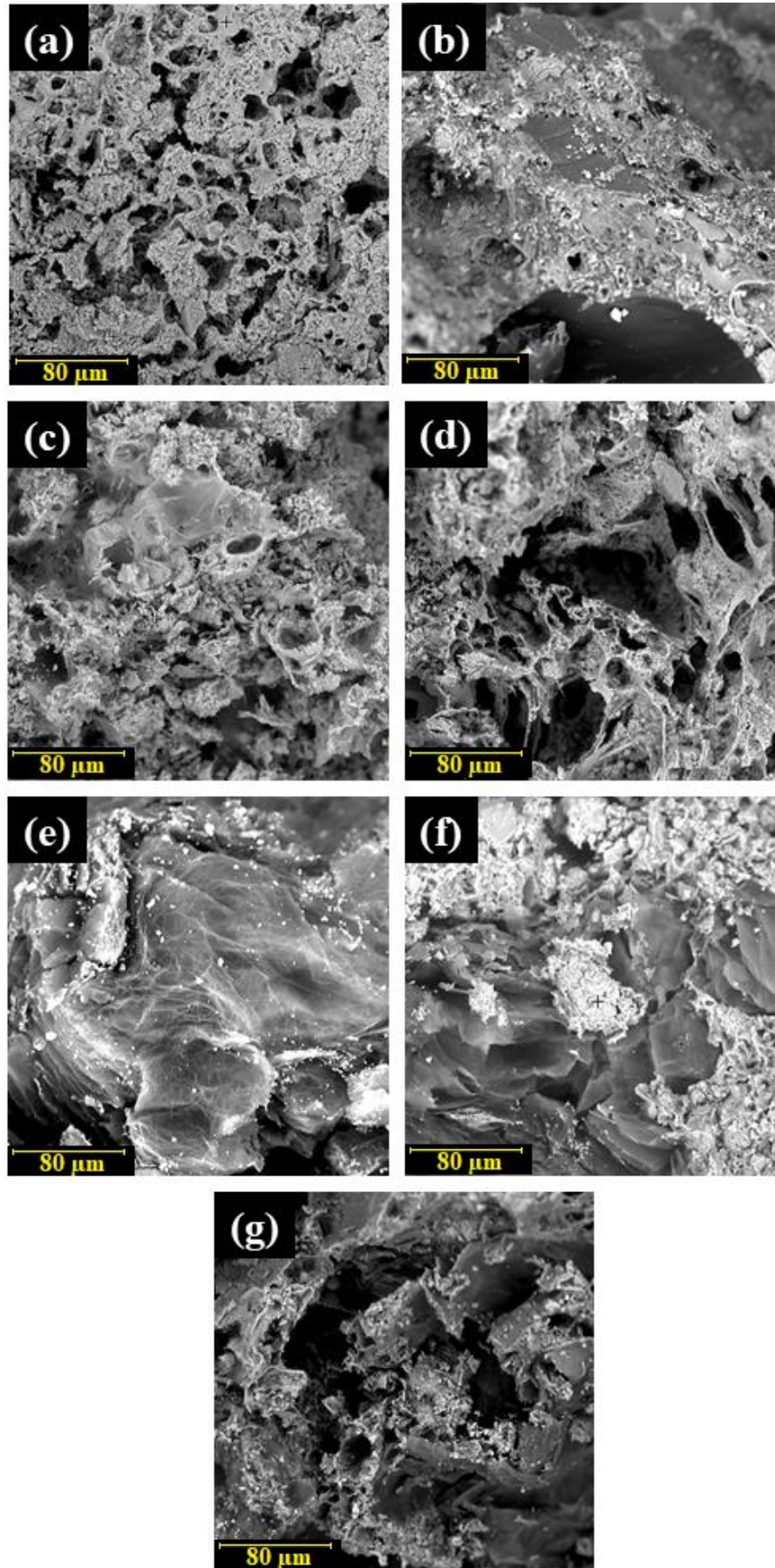


**Figura 31.** Esquema da passagem de calor através da camada carbonosa.

As formulações BMG6 e BMG12 apresentam poros largos e estruturas não-coesivas, que diminui a proteção térmica (DE SOUZA *et al.*, 2016). Já as amostras BG8, BG12, BGN e

BGD (Figuras 32b, 32c, 32f e 32g) apresentaram estruturas semelhantes entre si, possuindo poros e revelando morfologia coesa. Visualmente, a camada formada pela queima da formulação BG12 é mais coesa em comparação às demais, favorecendo o desempenho desta formulação na proteção térmica (SONG *et al.*, 2018). A partir das imagens de MEV presentes na Figura 32, concluiu-se que o teor de melamina utilizado não é eficiente, pois as formulações a base de benzoxazina contendo melamina (BM, BMG6 e BMG12) apresentaram quantidades elevadas de poros (quando somente ela está presente no sistema como agente de expansão) e de estruturas não-coesas (quando adicionada juntamente ao grafite expansível), diminuindo a eficiência protetora térmica do sistema intumescente, como pode ser conferido no ensaio de queima (Figura 22, página 52).

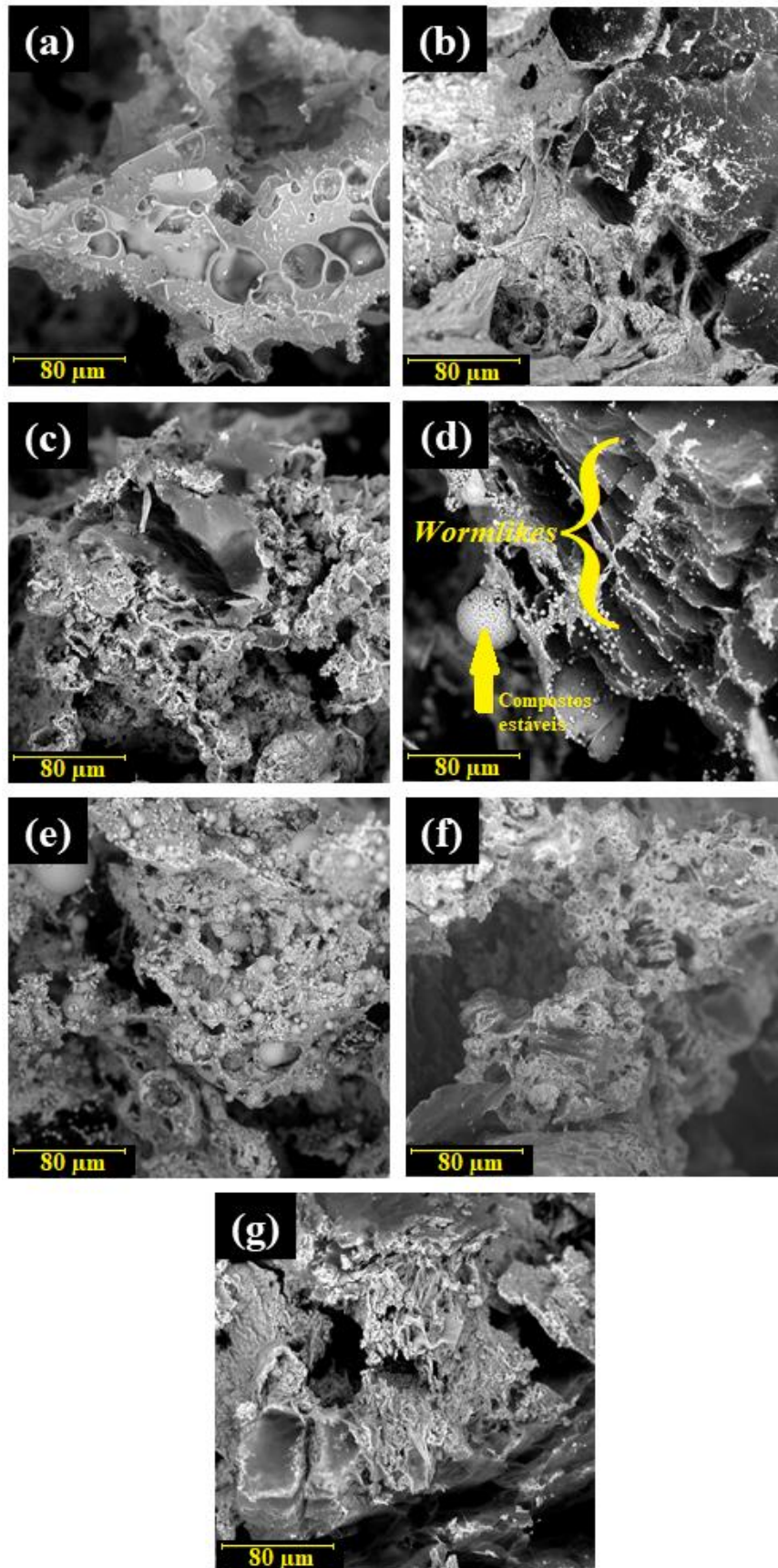




**Figura 32.** Micrografias da porção central das camadas carbonosas das formulações com benoxazina: (a) BM, (b) BG8, (c) BG12, (d) BMG6, (e) BMG12, (f) BGN e (g) BGD.

As imagens das camadas carbonosas das formulações contendo resina epóxi após o ensaio de queima são apresentadas na Figura 33. A tinta contendo somente melamina como agente de expansão (EM, Figura 33a) apresenta estrutura porosa e de aspecto não-coeso. A morfologia das camadas das formulações EGN e EGD (Figura 33f e 33g, respectivamente), é similar aos das formulações BGN e BGD (Figuras 32f e 32g, respectivamente), onde a camada é visualmente coesa, indicando que estes compostos auxiliam para o aumento da coesão. As amostras contendo somente grafite expansível como agente de expansão (EG8 e EG12) também apresentam morfologia porosa e coesa, auxiliando na proteção antichama. É possível evidenciar pela Figura 33e a formação da estrutura vermicular do grafite expansível, caracterizada por uma morfologia lamelar (FOCKE *et al.*, 2014).

Diferentemente das camadas das formulações à base de benzoxazina, as formulações à base de resina epóxi contendo melamina e grafite expansível (EMG6 e EMG12, Figuras 33d e 33e, respectivamente) também levaram à formação de uma camada porosa e coesa, que é favorável para a eficiência protetora do revestimento (DE SÁ *et al.*, 2017). Este resultado indica que a adição conjunta de melamina e grafite expansível nos sistemas baseados em resina epóxi auxiliaram a formação da camada carbonosa. A observação também é condizente com os resultados do ensaio de queima, onde as placas revestidas com as formulações EGN e EGD apresentaram melhor proteção contra o fogo em comparação com as placas revestidas com as formulações BGN e BGD. Também é possível observar nessas amostras a presença de esferas (Figura 33d), que são compostos termicamente estáveis que serão discutidos detalhadamente na técnica de difração de raios-X (DRX).

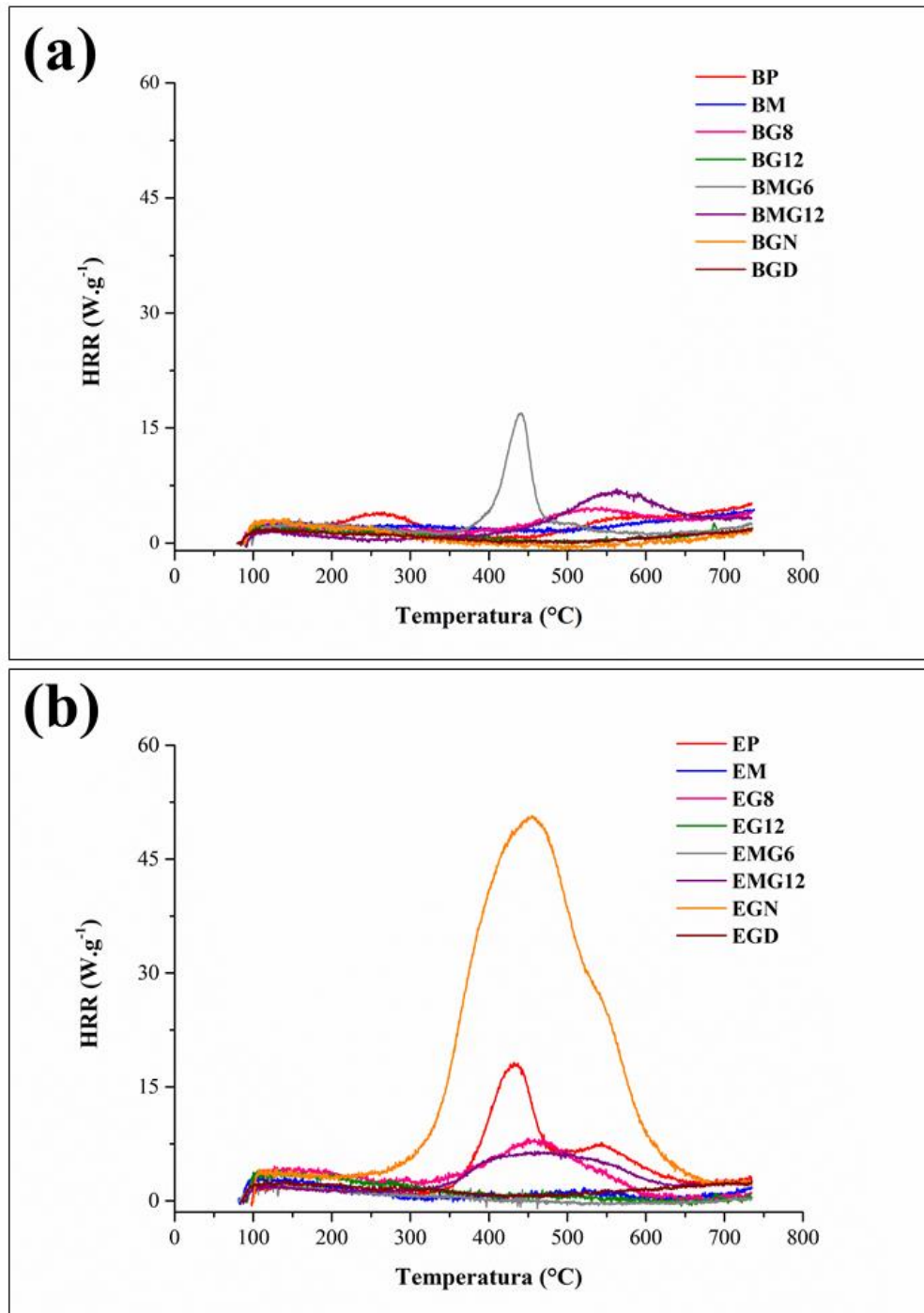


**Figura 33.** Micrografias da porção central das camadas carbonosas das formulações com epóxi: (a) EM, (b) EG8, (c) EG12, (d) EMG6, (e) EMG12, (f) EGN e (g) EGD.



### 5.3.2 Matéria orgânica remanescente do ensaio de queima

A técnica de MCC foi realizada nas cinzas formadas após o ensaio de queima para verificação de matéria orgânica remanescente ao ensaio que ainda poderia ser convertida em carbono amorfo (camada carbonosa). Os resultados podem ser visualizados na Figura 34 e os valores de THR estão presentes na Tabela 11.



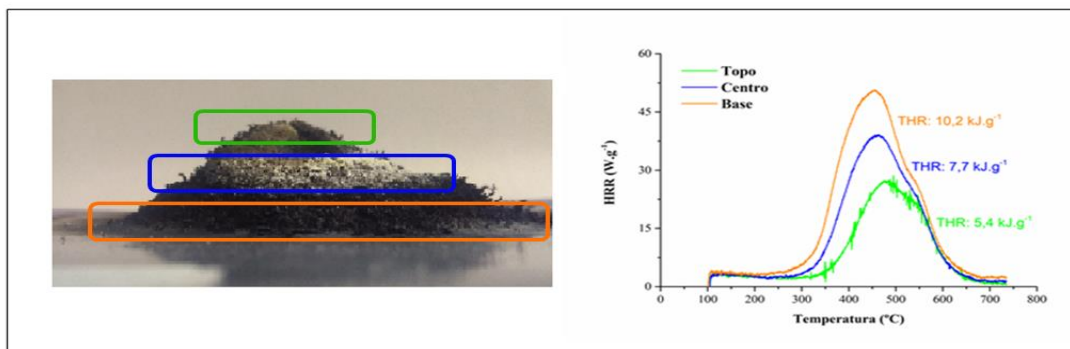
**Figura 34.** Calor liberado pelas cinzas formadas das camadas carbonosas das formulações a base de resina (a) benzoxazina e (b) epóxi.

**Tabela 11.** Valor de calor total liberado pelas cinzas.

Amostra	THR (kJ.g <sup>-1</sup> )	Amostra	THR (kJ.g <sup>-1</sup> )
<b>Benzoxazina</b>		<b>Epóxi</b>	
<b>BP</b>	1,6	<b>EP</b>	2,8
<b>BM</b>	1,5	<b>EM</b>	0,7
<b>BG8</b>	1,7	<b>EG8</b>	2,1
<b>BG12</b>	0,7	<b>EG12</b>	0,8
<b>BMG6</b>	1,8	<b>EMG6</b>	0,3
<b>BMG12</b>	1,6	<b>EMG12</b>	1,9
<b>BGN</b>	0,5	<b>EGN</b>	10,2
<b>BGD</b>	0,5	<b>EGD</b>	1,0

A partir da Figura 34 e das informações da Tabela 11, são observados valores de THR em todas as cinzas das formulações. Os baixos valores estão relacionados à uma baixa quantidade de matéria orgânica disponível para ser convertida em carbono amorfo e também à presença majoritária de compostos termicamente estáveis em altas temperaturas, que auxiliam na proteção térmica (HAZWANI DZULKAFI *et al.*, 2017; HU; ZHU; SUN, 2018). Mesmo que no geral sejam baixos, os valores de THR obtidos nesta caracterização foram satisfatórios, pois evidenciam a presença de matéria orgânica remanescente ao ensaio de queima. Isto indica que ainda há disponibilidade de matéria a ser convertida em carbono amorfo (PURI; KHANNA, 2017), aumentando o desempenho protetor dos revestimentos e indicando que o ensaio de queima poderia ser realizado por um período de tempo ainda maior.

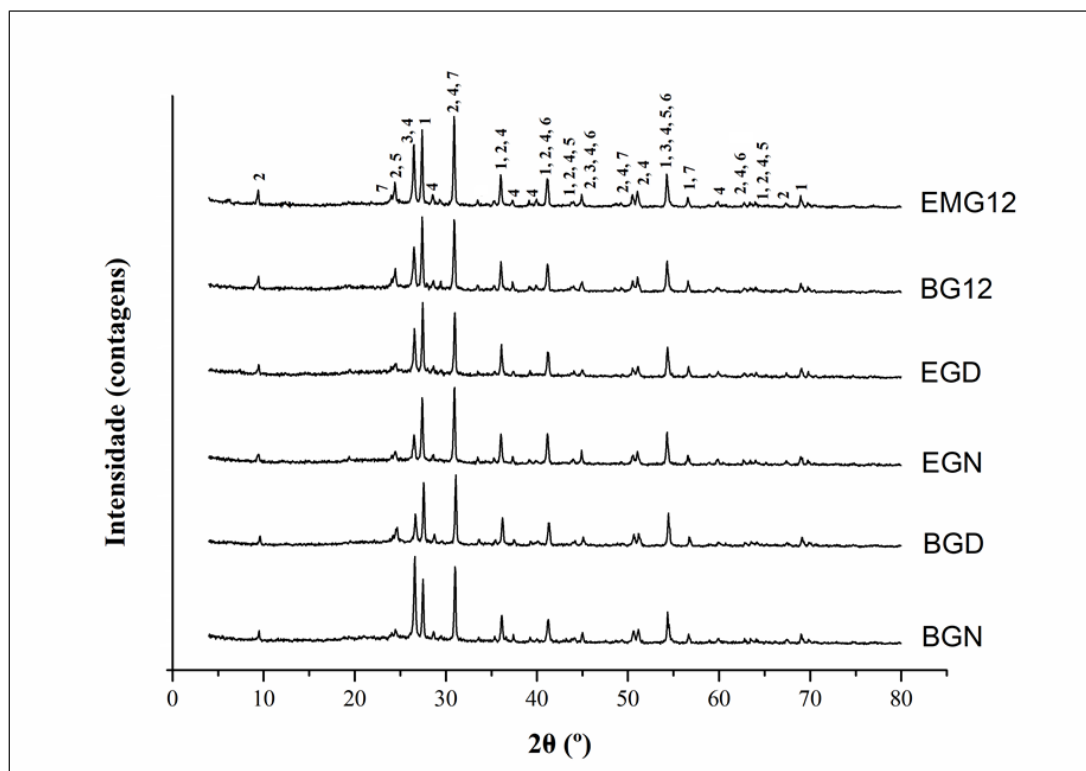
Por apresentar valor de THR muito superior às demais, as cinzas da formulação EGN foram analisadas em três regiões internas: base (próxima à superfície da placa), centro e topo (próxima a chama). Os resultados apresentados na Figura 35 evidenciam que esta formulação ainda contém uma quantidade significativa de matéria orgânica no topo da camada, que pode ser convertida em carbono amorfo aumentando ainda mais o desempenho protetor do revestimento.

**Figura 35.** Calor liberado em diferentes regiões da camada carbonosa da formulação EGN.

Os valores de THR diminuem conforme a região se aproxima do topo da camada carbonosa, o que é esperado pois a matéria orgânica é consumida pela chama. É importante ressaltar que a placa de aço revestida com esta formulação foi a que apresentou menor temperatura no ensaio de chama (110 °C) em relação a todas as formulações. A camada carbonosa desta formulação também apresentou valor de expansão de 2208%, muito superior às demais, o que auxilia na eficiência do sistema intumescente (HAZWANI DZULKAFI *et al.*, 2017; JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006b).

### **5.3.3 Presença de óxidos e compostos termicamente estáveis**

A técnica de DRX foi utilizada para identificar os compostos termicamente estáveis presentes na camada carbonosa das três formulações de cada resina que apresentaram melhor desempenho no ensaio de queima (BG12, BGN, BGD, EMG12, EGN e EGD). A elevada quantidade de resíduo a 800 °C verificada na técnica de TGA (Tabela 10, página 63) indica a presença destes compostos que são responsáveis por aumentar a eficiência de proteção da camada carbonosa (DE SÁ *et al.*, 2017). Os difratogramas das amostras estão presentes na Figura 36 e na Tabela 12 estão presentes os picos dos difratogramas com os respectivos ângulos e planos dos compostos identificados. Os compostos foram identificados a partir do banco de dados do *software* X'pert Highscore.



**Figura 36.** Padrões de difração dos compostos presentes nas cinzas, identificados por (1)  $\text{TiO}_2$ , (2) dolomita, (3) grafite, (4) fosfato de ferro, (5) fosfato de boro, (6) óxido de ferro III e (7) óxido de grafite.

Os difratogramas revelaram a presença de diversos compostos termicamente estáveis nas cinzas das amostras após o ensaio de queima. A presença de  $\text{TiO}_2$  e dolomita já era esperada pois são componentes presentes em grande quantidade nas formulações e que são termicamente estáveis até altas temperaturas (HAZWANI DZULKAFI *et al.*, 2017). A presença de grafite também foi evidenciada e auxilia no aumento da eficiência protetora dos revestimentos (WANG; HAN; KE, 2007). A presença de fosfato de boro pode ser evidenciada e sua formação ocorre pela reação do óxido de boro, produto da degradação do ácido bórico, com o APP. Este componente é termicamente estável até temperaturas próximas a 1200 °C (DE SÁ *et al.*, 2017; ZHAO; PANG; LIN, 2016). A presença de óxido de ferro nas cinzas pode ser atribuída a oxidação térmica da placa de aço que acontece em altas temperaturas (MARCIUŠ *et al.*, 2012). A presença de fosfato de ferro, composto estável termicamente até temperaturas próximas a 1100 °C, ocorre possivelmente pela reação entre o ferro da placa de aço e o ácido fosfórico, produto da reação de degradação do APP (ALIOUANE *et al.*, 2000; REBEYRAT *et al.*, 2002; WANG; HAN; KE, 2007). Outro componente identificado pela técnica foi o óxido de grafite, um dos produtos da decomposição oxidativa do grafite (BANNOV *et al.*, 2018; PACI; MINTON; SCHATZ, 2012). A formação deste composto deve

ter sido causada pela ação conjunta da oxidação causada pelo  $H_2SO_4$  presente entre as lamelas do grafite expansível e da alta temperatura no ensaio de queima.

**Tabela 12.** Picos dos difratogramas com os ângulos e planos dos respectivos compostos identificados.

Ângulo 2 $\theta$ do pico	Plano do $TiO_2$	Plano da dolomita	Plano do grafite	Plano do fosfato de ferro	Plano do fosfato de boro	Plano do óxido de ferro	Plano do óxido de grafite
9,4215	*	-	-	-	-	-	-
24,0353	-	-	-	-	-	-	(0 0 4)
24,4635	(0 1 2)	-	-	-	(1 0 1)	-	-
26,5571	-	-	(0 0 2)	*	-	-	-
27,4185	(1 1 0)	-	-	-	-	-	-
29,4461	-	-	-	*	-	-	-
33,5348	-	(0 0 6)	-	*	-	-	(0 0 5)
36,0521	(1 0 1)	(0 1 5)	-	*	-	-	-
37,3411	-	-	-	*	-	-	-
39,1597	-	-	-	*	-	-	-
41,1613	(2 0 0)	(1 1 0)	-	*	-	(2 0 0)	-
44,0436	(1 1 1)	(1 1 3)	-	*	(1 1 2)	-	-
44,9356	-	(1 0 7)	(1 0 1)	*	-	*	-
50,5146	-	(0 2 4)	-	*	-	-	(0 0 8)
51,0695	-	(0 1 8)	-	*	-	-	-
54,2938	(2 1 1)	-	(0 0 4)	*	(0 0 4)	*	-
56,621	(2 2 0)	-	-	-	-	-	(0 0 9)
60,564	-	-	-	*	-	-	-
63,4217	-	(1 0 10)	-	*	-	(0 0 3)	-
63,988	(3 1 0)	(2 1 4)	-	*	(2 1 3)	-	-
67,3253	-	*	-	-	-	-	-
69,7757	(3 0 1)	-	-	-	-	-	-

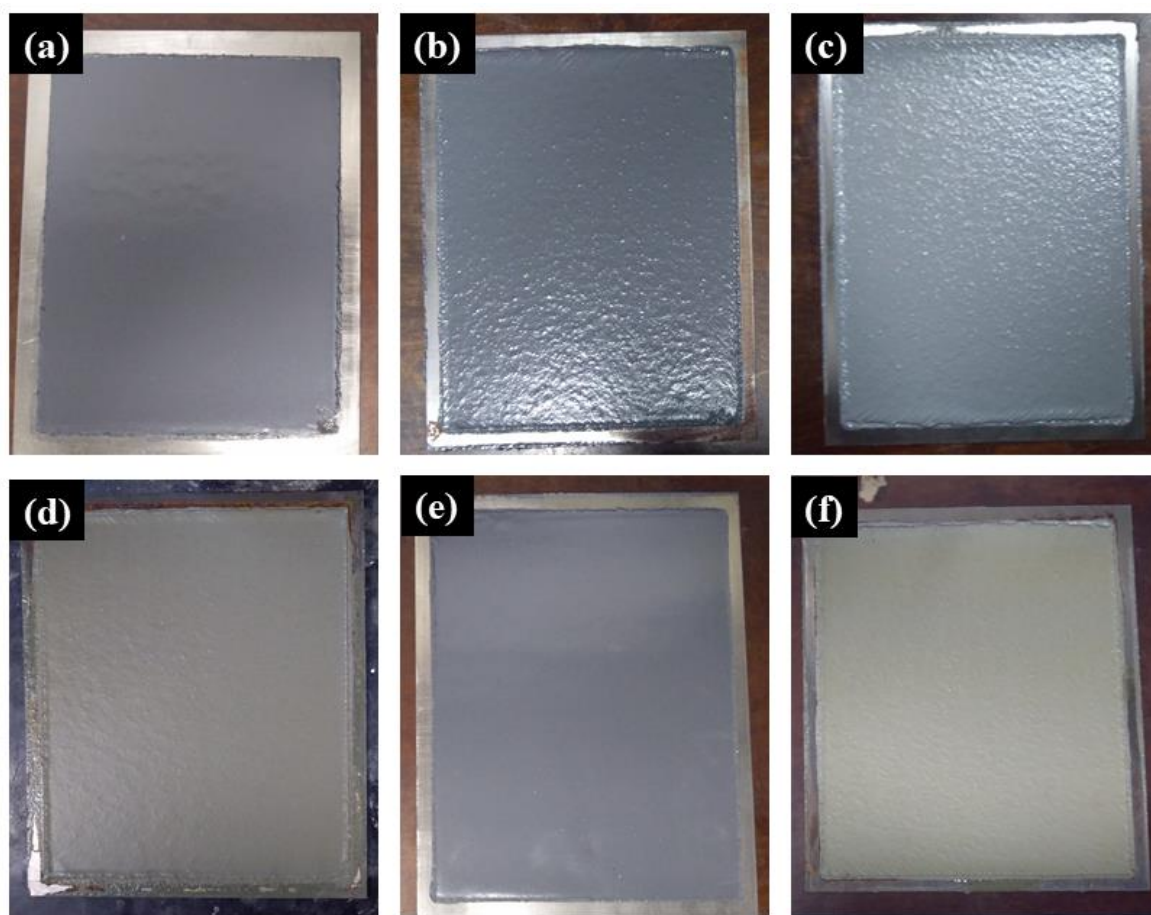
\* Nas fichas presentes no banco de dados do *software* não constavam os planos cristalográficos referentes a estes ângulos.

É importante ressaltar que o óxido de grafite é um componente que degrada em temperaturas próximas a 250 °C (JANKOVSKÝ *et al.*, 2017). O óxido de ferro é um composto que se degrada completamente quando exposto a altas temperaturas, mas que não sofre nenhum tipo de degradação em temperaturas abaixo de 250 °C (PILCHIN; EPPELBAUM, 2007). Isto indica que em algumas regiões da camada carbonosa, possivelmente próximas ao substrato metálico, a temperatura mantém-se abaixo de 250 °C, o que é coerente com os resultados obtidos no ensaio de queima presentes na Figura 22 (página 52), onde as placas revestidas com estas formulações apresentaram temperaturas inferiores a 250 °C. Além disso, presença destes óxidos auxilia no aumento da eficiência da proteção térmica dos revestimentos (DE SÁ *et al.*, 2017).

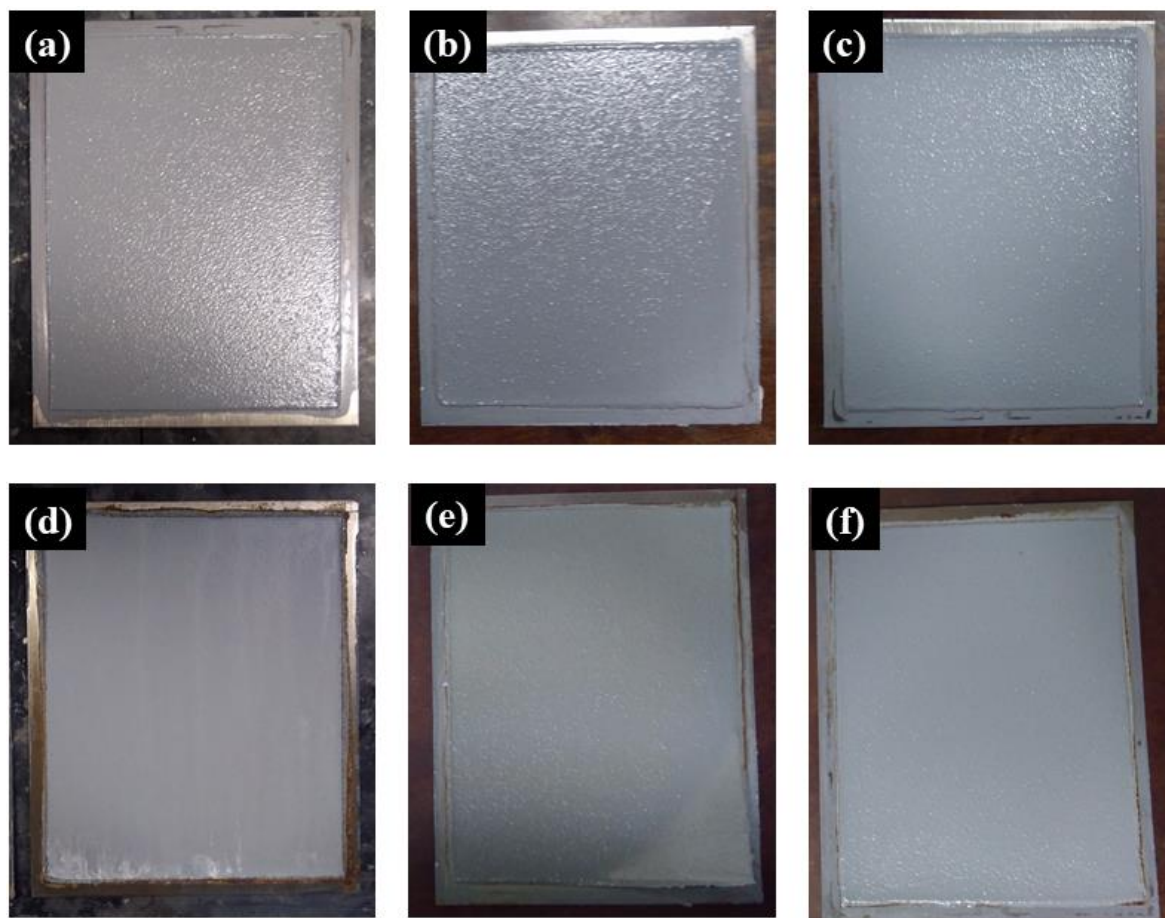
## 5.4 AMOSTRAS ENVELHECIDAS AO ULTRAVIOLETA

### 5.4.1 Análise visual das amostras

O efeito da exposição UV nas amostras foi avaliado visualmente. Tanto para as formulações à base de resina benzoxazina, quanto à base de epóxi, foi observado um certo grau de amarelamento e opacidade da superfície nas amostras expostas ao envelhecimento UV. Estes fenômenos ocorrem pela absorção dos fótons UV pelos grupos cromóforos (ligações duplas e anéis) presentes nas cadeias poliméricas, levando ao amarelamento e perda de brilho da superfície (LU *et al.*, 2018; MAKKI *et al.*, 2014). As Figuras 37 e 38 mostram as comparações das formulações expostas e não expostas ao envelhecimento UV contendo resina benzoxazina e epóxi, respectivamente.



**Figura 37.** Formulações à base de benzoxazina, sendo (a) BG12, (B) BGN, (c) BDG, (d) BG12 após envelhecimento UV, (e) BGN após envelhecimento UV e (f) BGD após envelhecimento UV.



**Figura 38.** Formulações à base de epóxi, sendo (a) EMG12, (B) EGN, (c) EDG, (d) EMG12 após envelhecimento UV, (e) EGN após envelhecimento UV e (f) EGD após envelhecimento UV.

#### 5.4.1 Efeito da exposição ao envelhecimento ultravioleta na estrutura química das tintas

O efeito da exposição ao envelhecimento UV das amostras foi avaliado pela técnica de FTIR para verificar se houve mudanças na estrutura química dos componentes presentes nas formulações. Os espectros são apresentados nas Figuras 39 e 40, para as formulações contendo benzoxazina e epóxi, respectivamente.

Nos espectros FTIR das formulações à base de benzoxazina estão indicadas as principais bandas de absorção que fornecem informações sobre o efeito do envelhecimento UV nas amostras contendo esta resina. Nas amostras expostas ao envelhecimento UV, o surgimento de bandas de absorção nos valores próximos a  $1650\text{ cm}^{-1}$  é devido à presença grupos como aminas, quinonas, benzofenonas e aldeídos. A presença de deformação do tipo *Rocking* dos aldeídos leva a formação de bandas de absorção entre  $1600 - 1450\text{ cm}^{-1}$  e, quando conjugado de um anel benzênico, origina uma banda em  $1590\text{ cm}^{-1}$  (PAVIA *et al.*, 2009; SOCRATES, 2001). Estes grupos se formam devido a ação da radiação UV na cadeia polimérica da benzoxazina, quando em atmosfera oxidante, sendo o principal efeito da

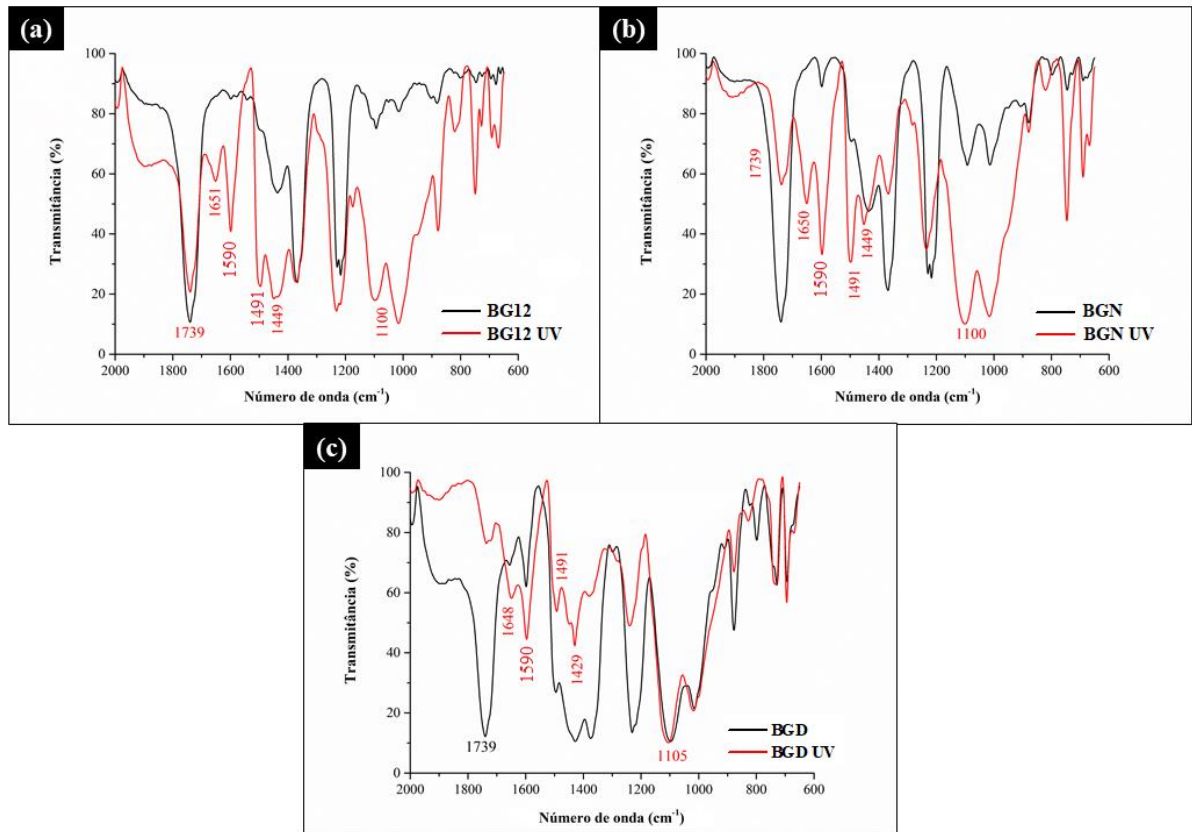


radiação UV neste polímero (MACKO; ISHIDA, 2000). A degradação de grupos epoxídicos muitas vezes é acompanhada pelo aumento das intensidades das bandas de absorção localizadas próximas a  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , devido à formação de grupos  $\text{-CH}_2$  e  $\text{-CH}_3$  oriundos da oxidação e clivagem dos grupos epoxídicos, respectivamente (KOTNAROWSKA, 1999).

Nas formulações sem exposição ao UV, fortes bandas de absorção em  $1700\text{ cm}^{-1}$  estão presentes. Estas bandas estão relacionadas a estiramentos  $\text{C=O}$  que podem estar presentes na benzoxazina mesmo antes da exposição ao envelhecimento UV (PAVIA *et al.*, 2009; SOCRATES, 2001). A intensidade dessas bandas diminui após a exposição ao envelhecimento. Tal fenômeno também foi observado quando são comparados os espectros de FTIR de amostras contendo somente resina benzoxazina e o agente de cura, com e sem exposição ao UV, disponível no Apêndice B deste trabalho. Uma hipótese para este fenômeno é que ocorra um deslocamento de bandas de absorção para a região próxima à  $1650\text{ cm}^{-1}$ , originada pela degradação da benzoxazina.

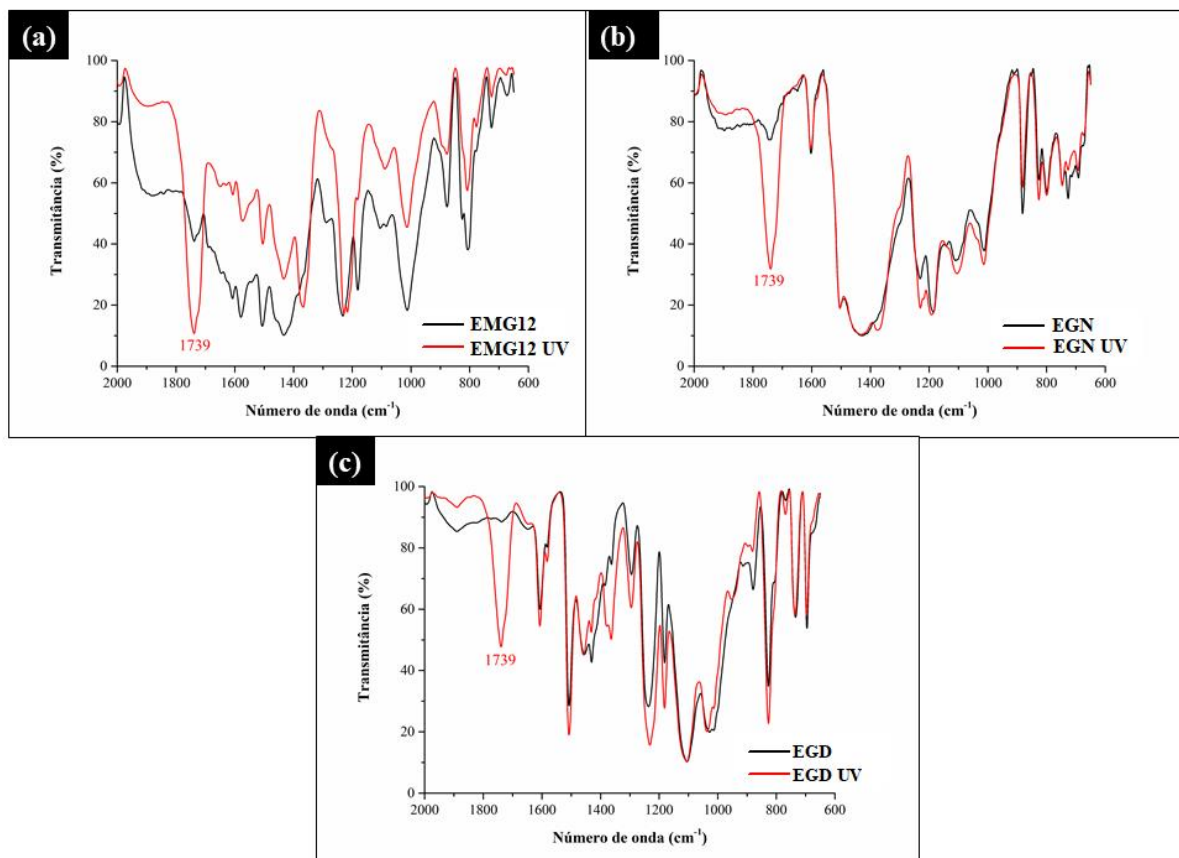
As bandas de absorção referentes aos fenômenos degradativos da benzoxazina (em  $1650$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$ ) são mais intensos para a formulação BGN, indicando que o efeito da exposição ao envelhecimento UV possa ter sido mais severo nesta formulação. O composto NPOSS apresenta em sua estrutura aminas secundárias (Figura 15c, página 40), que são facilmente foto-oxidadas pelo envelhecimento UV. Na amostra BGD, foi observado que todas as bandas de absorção referentes aos fenômenos degradativos citados apresentaram menor variação na intensidade em relação às demais formulações, indicando que o efeito do envelhecimento UV possa ter sido menos severo nesta formulação. Isto pode estar relacionado a um efeito estabilizante UV proporcionado pelo composto DPOSS, por possuir em sua estrutura química anéis aromáticos de baixa reatividade (Figura 15d, página 40) (WYPYCH, 2015c).





**Figura 39.** Espectro FTIR das formulações à base de benzoxazina com e sem exposição ao UV: (a) BG12, (b) BGN e (c) BGD.

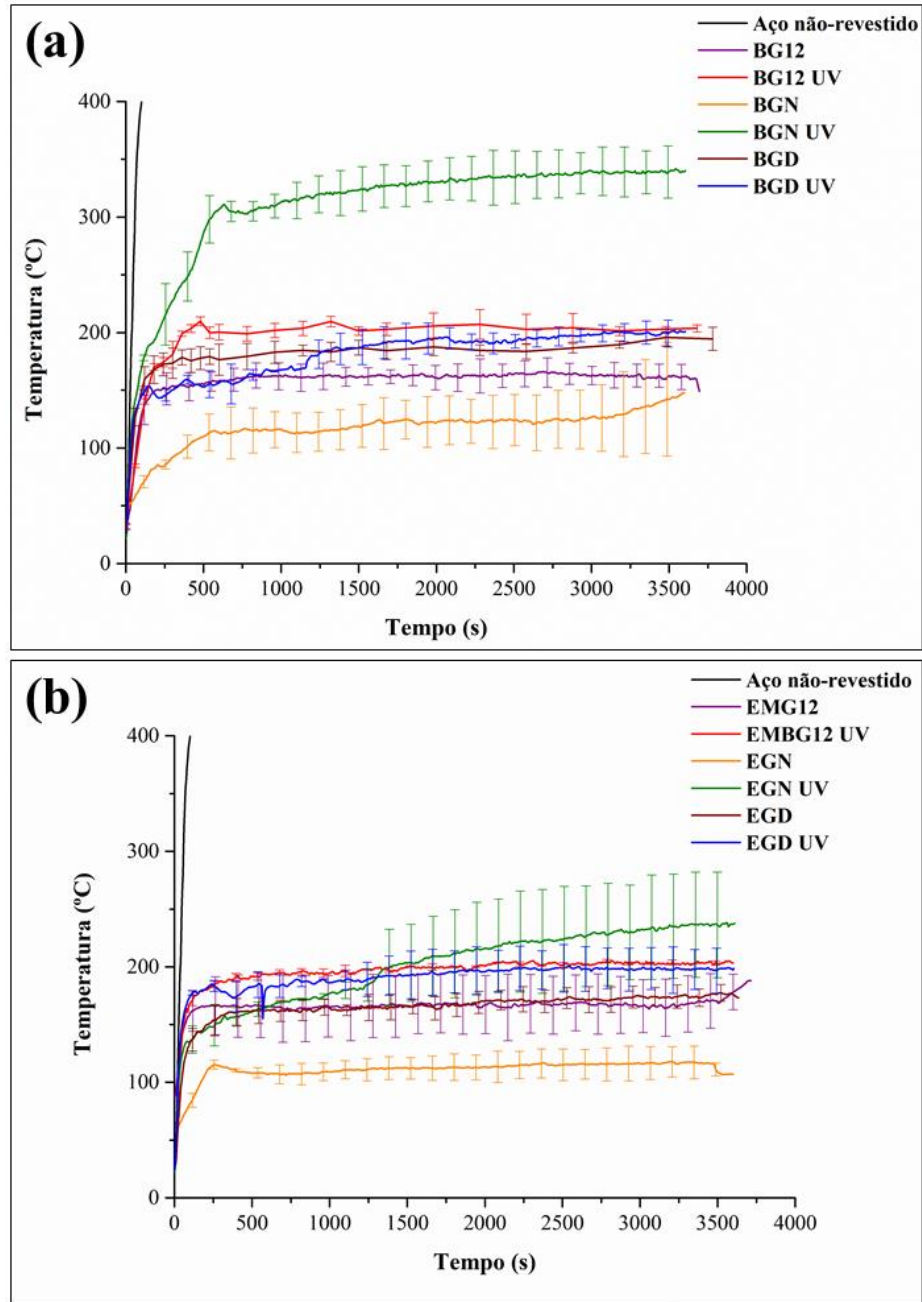
É sabido que as resinas epóxis possuem baixa resistência à radiação UV devido a absorção desta radiação pela presença de anéis aromáticos (MALSHE; WAGHOO, 2004). Nas formulações expostas ao envelhecimento UV, o evento principal de degradação da resina epóxi é evidenciado por um aumento da intensidade da banda de absorção próxima a  $1739\text{ cm}^{-1}$ , devido ao surgimento de estiramentos C=O provindos da sua degradação (SULIGA *et al.*, 2018).



**Figura 40.** Espectro FTIR das formulações à base de epóxi com e sem exposição ao UV: (a) EMG12, (b) EGN e (c) EGD.

#### 5.4.2 Influência do envelhecimento ultravioleta na proteção antichama

A fim de verificar o efeito da degradação das tintas expostas ao envelhecimento UV nos seus respectivos desempenhos protetores antichama, o ensaio de queima foi realizado novamente. A comparação dos resultados do ensaio de queima nas amostras com e sem exposição ao envelhecimento UV pode ser visualizado na Figura 41. Na Tabela 13 estão os valores comparativos da expansão da camada carbonosa formada nas formulações com e sem exposição ao UV.



**Figura 41.** Comparação entre as amostras com e sem exposição ao envelhecimento UV no ensaio de queima das formulações à base de resina (a) benzoxazina e (b) epóxi.

**Tabela 13.** Valores de expansão da camada carbonosa das formulações com e sem exposição ao envelhecimento UV.

Amostra	Expansão da camada das formulações sem exposição ao UV (%)	Expansão da camada das formulações com exposição ao UV (%)
BG12	862	346
BGN	685	141
BGD	546	205
EMG12	684	449
EGN	2208	387
EGD	523	325

Foi evidenciado que todas as formulações expostas ao envelhecimento UV apresentaram diminuição na eficiência protetora antichama, pois as temperaturas das faces posteriores das placas de aço foram maiores em comparação as das placas revestidas com as formulações sem exposição ao envelhecimento UV. A diminuição da eficiência protetora é devido à reações hidrolíticas e foto-oxidativas dos componentes presentes nas tintas (WANG, 2016). Também foi observado menor expansão da camada carbonosa das formulações expostas ao envelhecimento UV, o que também foi verificado por Wang *et al.* (WANG, 2016).

Nas formulações à base de benzoxazina (Figura 41a), é observado que as temperaturas médias das placas revestidas com as formulações BG12 e BGD após a exposição ao UV foram próximas a 200 °C e 190 °C, respectivamente. Sem exposição ao envelhecimento UV, as temperaturas médias das placas revestidas com essas formulações foram próximas à 150 °C e 190 °C.

Foi observado uma grande perda de eficiência por parte da formulação BGN, onde a temperatura média das placas revestidas com esta formulação passou de 130 °C (antes do envelhecimento) para próxima a 330 °C (após envelhecimento UV). Esta elevação da temperatura pode ser devido à perda de propriedades do composto NPOSS devido à ocorrência de degradação oxidativa, já que possui em sua estrutura aminas secundárias, o tornando reativo e diminuindo sua estabilidade quando exposto à radiação UV (WYPYCH, 2015c).

Este resultado corrobora com os espectros FTIR das formulações contendo benzoxazina. A formulação contendo o composto NPOSS apresentou bandas de absorção referentes aos fenômenos degradativos (1590 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) mais intensas em comparação às demais formulações, quando exposta ao envelhecimento UV (Figura 39, página 80).

Nas amostras a base de resina epóxi (Figura 41b), a diminuição da proteção nas formulações contendo o NPOSS também foi evidenciada, onde temperatura média das placas revestidas com a formulação EGN exposta ao envelhecimento UV foi próxima a 220 °C, comparadas as sem exposição que ficaram em torno de 110 °C. As temperaturas médias das placas revestidas com as formulações EMG12 e EGD foram próximas a 190 °C, aproximadamente 20 °C a mais em comparação às respectivas placas revestidas com essas formulações sem a exposição ao UV. Isto indica que a exposição ao UV não influenciou significativamente o desempenho protetor antichama destas formulações.

Levando em consideração o ensaio de queima após a exposição ao envelhecimento UV, pode-se concluir que, dentre as formulações propostas no estudo, as que apresentaram melhor

desempenho na proteção antichama à base de benzoxazina foram as BG12 e BGD, mantendo as temperaturas médias dos substratos metálicos próximas a 200 °C e 190 °C, e as formulações EMG12 e EGD para as com base epóxi, que mantiveram a temperatura média próxima a 170 °C. As placas revestidas com essas formulações apresentaram temperaturas bem inferiores a temperatura crítica do aço, 500 °C, evitando a perda das propriedades mecânicas (JIMENEZ; DUQUESNE; BOURBIGOT, 2006b). Isto indica que estas formulações, mesmo que degradadas sob ação do envelhecimento UV, protegeram de forma eficaz o substrato metálico.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A técnica de FTIR indicou que o componente Jeffamine atuou como agente de cura dos grupos epoxídicos da resina benzoxazina;
- O composto Jeffamine ED-600 apresentou uma bifuncionalidade quando adicionado ao sistema contendo benzoxazina, atuando como agente de cura e plastificante;
- Os resultados de queima e da medida de expansão da camada carbonosa formada demonstraram que as formulações contendo somente melamina não apresentaram o fenômeno de intumescência, pois não houve expansão da camada;
- Todas as formulações contendo grafite expansível apresentaram expansão da camada carbonosa, sendo destacada a formulação EGN por apresentar mais de 2000% de expansão, indicando que este composto é mais eficiente que a melamina nos sistemas bicomponentes estudados;
- Nas formulações contendo somente grafite expansível como agente de expansão, a aumento na concentração deste componente não influenciou significativamente na proteção antichama nas formulações à base de resina epóxi (EG8 e EG12), onde a temperatura média foi próxima a 170 °C. Porém aumentou a eficiência nos sistemas baseados em benzoxazina, onde as temperaturas médias das formulações contendo 8% e 12% de grafite (BG8 e BG12) foram de 190 °C e 150 °C, respectivamente;
- A adição simultânea de melamina e grafite expansível diminuiu a eficiência protetora nas formulações à base de benzoxazina (BMG6 e BMG12) em comparação às demais formulações desta resina. Já na amostra EGM12, com base epóxi, a adição simultânea aumentou a eficiência em relação às demais formulações desta resina;
- O ensaio de queima das formulações sem exposição ao envelhecimento UV, as formulações BG12, BGN, BGD, EMG12, BGN e BGD foram as que apresentaram melhor desempenho, mantendo as temperaturas dos substratos revestidos menores em relação às demais;
- Menores valores de THR foram obtidos para as formulações à base de resina benzoxazina em comparação às aquelas de base epóxi, evidenciando a característica retardante de chama desta resina;
- A principal atuação dos dois POSS utilizados nas formulações é como estabilizante de calor e não retardante de chama.

- TGA evidenciou que todas as formulações intumescentes apresentaram elevada quantidade de resíduo gerado, o que aumentou a eficiência protetora dos sistemas;
- A análise morfológica das camadas carbonosas formadas nas formulações contendo resina benzoxazina (BM) mostrou que a concentração de melamina utilizada levou à formação de uma camada muito porosa, prejudicando na sua coesão. A partir dessa observação, foi observado que a adição de melamina nos sistemas à base de benzoxazina propostos não foi eficiente;
- As micrografias das camadas carbonosas das formulações à base de epóxi indicaram que adição simultânea de grafite expansível e melamina levou à formação de uma camada porosa e coesiva. Ao contrário do observado nas formulações contendo benzoxazina, a adição simultânea dos agentes de expansão nos sistemas epóxi aumenta a sua eficiência protetora;
- A microcalorimetria das cinzas das camadas carbonosas evidenciou a presença de matéria orgânica remanescente ao ensaio de queima, indicando que ainda haveria matéria disponível para ser convertida em carbono amorfo;
- As análises de DRX das cinzas das camadas carbonosas identificaram os seguintes compostos:  $\text{TiO}_2$ , dolomita, grafite, fosfato de boro, fosfato de ferro, óxido de ferro e óxido de grafite. Com exceção do  $\text{TiO}_2$  e da dolomita, já presentes no sistema, os demais componentes foram formados a partir de reações entre os componentes das tintas causadas pelo aumento de temperatura;
- A presença de óxido de grafite, até então não evidenciada em tintas intumescentes, pode ser devido à alta oxidação do grafite expansível causada pela ação conjunta do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  interlamelar e da alta temperatura do ensaio de queima;
- A exposição ao envelhecimento UV causou modificações nas estruturas químicas em todas as formulações, relacionada ao surgimento de grupos carbonilas,  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ , como pode ser observado nos espectros de FTIR;
- As formulações BGN e EGN apresentaram grande perda de eficiência antichama quando expostas ao envelhecimento UV. Este comportamento pode estar relacionado à alta reatividade do composto NPOSS sob a ação da radiação UV;
- As placas revestidas com as formulações contendo o composto DPOSS, com e sem exposição ao envelhecimento, não apresentaram diferença significativa na temperatura média do ensaio de queima, indicando que este composto é estável à radiação UV;

➤ Após o ensaio de queima das amostras expostas ao envelhecimento UV, foi observado que as formulações que apresentaram melhor desempenho foram a BG12, BGD, EMG12 e EGD.



## 7. CONCLUSÕES

O potencial de aplicação da benzoxazina como resina base para tintas intumescentes foi evidenciado. Além de formulações terem sido processadas de modo eficaz, as placas de aço revestidas com as formulações intumescentes contendo esta resina apresentaram temperatura média abaixo da temperatura crítica para a perda de propriedades mecânicas do aço.

A adição individual do grafite expansível como agente de expansão nos sistemas intumescentes propostos foi mais eficiente em relação à adição individual de melamina, onde as formulações não apresentaram expansão da camada carbonosa. Além disso, todas as formulações contendo grafite expansível apresentaram expansão da camada.

Comportamentos distintos foram observados nas amostras contendo simultaneamente grafite expansível e melamina. Nas formulações a base de epóxi, a adição simultânea destes compostos levou à formação de camadas carbonosas porosas e coesas, favorecendo as propriedades antichama. Nas formulações a base de resina benzoxazina, a camada carbonosa formada foi porosa, porém não-coesa, diminuindo a eficiência antichama destas formulações.

A adição do NPOSS e do DPOSS nas tintas intumescentes aumentou a eficiência protetora antichama das formulações. A técnica de MCC indicou que os dois POSS utilizados apresentaram propriedades estabilizadoras de calor, retardando a ignição das formulações.

A exposição ao envelhecimento UV causou modificação na estrutura química das resinas em todas as formulações. As formulações contendo o NPOSS apresentaram uma diminuição na proteção contra o fogo em comparação às respectivas formulações sem exposição ao UV. Porém, algumas formulações apresentaram pouca variação na proteção contra o fogo. Por fim, as formulações que apresentaram melhor desempenho no ensaio de queima após serem expostas ao envelhecimento UV foram a BG12, BGD, EMG12 e EGD.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a cura deste *grade* de benzoxazina e influência nas propriedades intumescentes das tintas formuladas com esta resina;
- Formular tintas intumescentes onde a base seja uma mistura das resinas benzoxazina e epóxi;
- Otimização das quantidades dos componentes utilizados;
- Utilização das formulações propostas em sistemas monocomponentes;
- Formular tintas com as resinas benzoxazina e epóxi de base aquosa.
- Testar as formulações em aço estrutural e em outros substratos, como vidros;
- Submeter as formulações a outros meios de degradação, como o ambiente salino e o industrial;
- Identificar os compostos voláteis formados na queima de cada resina e a influência deles na formação da camada carbonosa;
- Utilizar *topcoatings* nas formulações e verificar a influência na proteção antichama e na exposição ao UV;
- Verificar a estabilidade do NPOSS e DPOSS quando expostos ao envelhecimento UV;
- Realizar testes de caracterização de tintas nas melhores formulações, como aderência, impacto e dureza;
- Quantificação da mudança de cor das tintas após a exposição ao envelhecimento UV através de técnicas colorimétricas;
- Utilização de estabilizantes UV nas formulações e verificar a influência nas propriedades antichama.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIOUANE, N. *et al.* Synthesis and phase transitions of iron phosphate. **Ferroelectrics**, [s. l.], v. 241, n. 1, p. 255–262, 2000.

ALONGI, J.; HAN, Z.; BOURBIGOT, S. Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 51, p. 28–73, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.04.010>>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7309-13: Standard Test Method for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry.**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4329-13: Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus Exposure of Plastics.**

BANNOV, A. G. *et al.* Synthesis dynamics of graphite oxide. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 663, n. November 2017, p. 165–175, 2018.

BARTON, J. M. *et al.* Studies of cure schedule and final property relationships of a commercial epoxy resin using modified imidazole curing agents. **Polymer**, [s. l.], v. 39, n. 10, p. 1929–1937, 1998.

BEREZKIN, V. I.; POPOV, V. V.; TOMKOVICH, M. V. Carbon composite based on fullerenes and exfoliated graphite. **Physics of the Solid State**, [s. l.], v. 59, n. 3, p. 620–628, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S1063783417030076>>

BOUBIGOT, S.; DUQUESNE, S. Intumescence-Based Fire Retardants. In: WILKIE, C. A.; MORGAN, A. B. (Eds.). **Fire Retardancy of Polymeric Materials**. 2. ed. Florida: CRC Press, 2010. p. 129–162.

BOURBIGOT, S. *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxanes: Application to flame retardant textiles. In: LE BRAS, M. *et al.* (Eds.). **New Applications of Mineral Fillers**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005. p. 189–201.

CALIXTO, C. M. F.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, É. T. G. Eletrodo compósito à base de grafite-Araldite<sup>®</sup>: Aplicações didáticas. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 8, p. 2194–2198, 2008.

CAMINO, G. *et al.* Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part

VI-Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 213–228, 1985.

CHANG, K. C. *et al.* Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel. **Carbon**, [s. l.], v. 66, p. 144–153, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.052>>

CIULLO, P.; ROBINSON, S. **Functional Silicate Fillers: Basic Principles**. 2002. Disponível em: <<https://www.pcimag.com/articles/84909-functional-silicate-fillers-basic-principles>>. Acesso em: 24 jan. 2019.

COSTA, L.; CAMINO, G. Thermal behaviour of melamine. **Journal of Thermal Analysis**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 423–429, 1988.

DASARI, A. *et al.* Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 38, n. 9, p. 1357–1387, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.006>>

DE SÁ, S. C. *et al.* Environmentally friendly intumescent coatings formulated with vegetable compounds. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 113, n. August, p. 47–59, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.007>>

DE SOUZA, M. M. *et al.* Biomass as the carbon source in intumescent coatings for steel protection against fire. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 46, p. 11961–11969, 2016.

DUQUESNE, S. *et al.* Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 74, n. 3, p. 493–499, 2001.

DUQUESNE, S. *et al.* Intumescent paints: Fire protective coatings for metallic substrates. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 180–181, p. 302–307, 2004.

DUQUESNE, S. *et al.* Thermoplastic resins for thin film intumescent coatings - Towards a better understanding of their effect on intumescence efficiency. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 88, n. 1, p. 63–69, 2005.

ENGINEERING, F. **Firefighting strategies for steel frame construction**. 2007. Disponível em: <<https://www.fireengineering.com/articles/2007/05/firefighting-strategies-for-steel-frame-construction.html>>. Acesso em: 24 jan. 2019.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas - Ciência e Tecnologia**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2009.

FELDMAN, D. Polymer weathering: Photo-oxidation. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 163–173, 2002.

FOCKE, W. W. *et al.* Flexible PVC flame retarded with expandable graphite. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 100, n. 1, p. 63–69, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.024>>

GALLAGHER, R. P.; LEE, T. K. Adverse effects of ultraviolet radiation: A brief review. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, [s. l.], v. 92, n. 1, p. 119–131, 2006.

GAO, M.; YANG, S.; YANG, R. Flame retardant synergism of GUP and boric acid by cone calorimetry. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 102, n. 6, p. 5522–5527, 2006.

GARDELLE, B. *et al.* Thermal degradation and fire performance of intumescent silicone-based coatings. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 62–69, 2013.

GILLANI, Q. F. *et al.* Effect of Dolomite Clay on Thermal Performance and Char Morphology of Expandable Graphite Based Intumescent Fire Retardant Coatings. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 148, p. 146–150, 2016.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, M.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. In: THEOPHILE, T. (Ed.). **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**. Madrid. v. 2p. 261–284, 2012.

GREEN, J. Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression - A review. **Journal of Fire Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 6, p. 426–442, 1996.

GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G. Thermal decomposition of natural dolomite. **Bulletin of Materials Science**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 339–344, 2007.

HAZWANI DZULKAFI, H. *et al.* Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 146, n. October 2016, p. 350–361, 2017.

HEMVICHIAN, K.; ISHIDA, H. Thermal decomposition processes in aromatic amine-based polybenzoxazine investigated by TGA and GC-MS. **Polymer**, [s. l.], v. 43, p. 4391–4402, 2002.

HOWELL, B. A.; SUN, W. Biobased flame retardants from tartaric acid and derivatives. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 157, p. 199–211, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.006>>

HU, X.; ZHU, X.; SUN, Z. Effect of CaAlCO<sub>3</sub>-LDHs on fire resistant properties of intumescent fireproof coatings for steel structure. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 457, p. 164–169, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321831732X>>

HUGGET, C. Estimation of Rate of Heat Release by Means of Oxygen Consumption Measurement. **Fire and Materials**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 61, 1980.

IRIGOYEN, M. *et al.* Effect of UV aging on electrochemical behavior of an anticorrosion paint. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 59, n. 3, p. 259–264, 2007.

ISHIDA, H. Handbook of Benzoxazine Resins. In: ISHIDA, H.; AGAG, T. (Eds.). **Handbook of Benzoxazine Resins**. Ohio. p. 3–81, 2011.

JANKOVSKÝ, O. *et al.* Thermal properties of graphite oxide, thermally reduced graphene and chemically reduced graphene. **AIP Conference Proceedings**, [s. l.], v. 1866, 2017.

JIMENEZ, M. *et al.* Comprehensive study of the influence of different aging scenarios on the fire protective behavior of an epoxy based intumescent coating. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 729–743, 2013.

JIMENEZ, M. *et al.* Topcoats versus Durability of an Intumescent Coating. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 36, p. 9625–9632, 2016.

JIMENEZ, M.; DUQUESNE, S.; BOURBIGOT, S. Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 201, n. 3–4, p. 979–987, 2006. a.

JIMENEZ, M.; DUQUESNE, S.; BOURBIGOT, S. Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 449, n. 1–2, p. 16–26, 2006. b.

JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 29, p. 1–11, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>>

JOSEPH, P.; EBDON, J. R. Recent developments in flame-retarding thermoplastics and thermosets. In: HORROCKS, A. R.; PRICE, D. (Eds.). **Fire Retardant Materials**. 1. ed. New York: Woodhead Publishing Ltd, 2001. p. 220–263.

KANDOLA, B. K. *et al.* The effects of thermophysical properties and environmental conditions on fire performance of intumescent coatings on glass fibre-reinforced epoxy composites. **Materials**, [s. l.], v. 8, n. 8, p. 5216–5237, 2015.

KISKAN, B. Adapting benzoxazine chemistry for unconventional applications. **Reactive and Functional Polymers**, [s. l.], v. 129, n. January 2017, p. 76–88, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.06.009>>

KOTNAROWSKA, D. Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 149–159, 1999.

KRASSOWSKI, D. W.; HUTCHINGS, D. A.; QURESHI, S. P. Expandable Graphite Flake as an Additive for a New Flame Retardant Resin. 2012. Disponível em: <<http://graftechaet.com/getattachment/ae9e84a0-031e-452e-a66b-3d717fe7577d/GRAFGUARD-Expandable-Graphite-Flake-as-an-Additive.aspx>>. Acesso em: 13 jul. 2018.

KREH, R. P. **Intumescent Mesh Coating**, US 2016/0168394 A1, 2016.

LEWIN, M.; WEIL, E. D. Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers. In: HORROCKS, A. R.; PRICE, D. (Eds.). **Fire Retardant Materials**. 1. ed. New York: Woodhead Publishing Ltd, 2001. p. 31–68.

LI, H. *et al.* Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 78, p. 318–324, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.08.003>>

LINHARES, H. **Velocidade periférica do disco cowles**. 2016. Disponível em: <<http://sohelices.com.br/velocidade-periferica-do-disco-cowles/>>. Acesso em: 24 jan. 2019.

LU, T. *et al.* UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 154, p. 203–210, 2018.

MACKO, J. A.; ISHIDA, H. Behavior of a bisphenol-A-based polybenzoxazine exposed to ultraviolet radiation. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, [s. l.], v. 38, n.

20, p. 2687–2701, 2000.

MAKKI, H. *et al.* A simulation approach to study photo-degradation processes of polymeric coatings. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 105, n. 1, p. 68–79, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.040>>

MALSHE, V. C.; WAGHOO, G. Weathering study of epoxy paints. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 51, n. 4, p. 267–272, 2004.

MALUCELLI, G. *et al.* Materials engineering for surface-confined flame retardancy. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 1–20, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2014.08.001>>

MARCIUŠ, M. *et al.* Formation of Iron Oxides by Surface Oxidation of Iron Plate. **Croatica Chemica Acta**, [s. l.], v. 85, n. 1, p. 117–124, 2012. Disponível em: <<http://hrcak.srce.hr/file/119658>>

MARK, H. F. Introduction Types of Plasticizers. In: F., H.; CONRAD, J.; PERLMAN, J. (Eds.). **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. 3. ed. Pennsylvania: Interscience Publishers, 2002. v. 3p. 498–525.

MURAT UNLU, S. *et al.* Effect of boron compounds on fire protection properties of epoxy based intumescent coating. **Fire and Materials**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 17–28, 2017.

NAVEEN, C.; PREMALATHA, M. Thermo gravimetric and kinetic studies on dried solid waste of post-methanated distillery effluent under oxygen and nitrogen atmosphere. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 174, p. 126–133, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.013>>

NOVOZHILOV, V. *et al.* Polymer combustion as a basis for hybrid propulsion: A comprehensive review and new numerical approaches. **Energies**, [s. l.], v. 4, n. 10, p. 1779–1839, 2011.

OHASHI, S. *et al.* Synthesis and ring-opening polymerization of 2-substituted 1,3-benzoxazine: The first observation of the polymerization of oxazine ring-substituted benzoxazines. **Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 7, n. 46, p. 7177–7184, 2016.

PACI, J. T.; MINTON, T. K.; SCHATZ, G. C. Hyperthermal oxidation of graphite and diamond. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 45, n. 11, p. 1973–1981, 2012.



PAVIA, Donald L. *et al.* **Introduction to Spectroscopy**. 4. ed. [s.l.] : Brooks/Cole Cengage Learning, 2009.

PHILLIPS, S. H.; HADDAD, T. S.; TOMCZAK, S. J. Developments in nanoscience: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 21–29, 2004.

PILCHIN, A. N.; EPPELBAUM, L. V. Stability of iron oxides and their role in the formation of rock magnetism. **Acta Geophysica**, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 133–153, 2007.

PISTOR, V.; SOARES, B. G.; MAULER, R. S. Influence of different concentrations of N-phenylaminopropyl - POSS on the thermodynamic fragility of the cured epoxy resin. **Polymer (United Kingdom)**, [s. l.], v. 54, n. 9, p. 2292–2298, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.022>>

PURI, R. G.; KHANNA, A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress. **Journal of Coatings Technology Research**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 1–20, 2017.

REBEYRAT, S. *et al.* Phosphating of bulk  $\alpha$ -iron and its oxidation resistance at 400 °C. [s. l.], v. 199, p. 11–21, 2002.

SANTHOSH KUMAR K. S.; NAIR, C. P. R. Polybenzoxazines and State-of-the-Art: High-Temperature Polymers. In: **Polybenzoxazines: Chemistry and Properties**. [s.l.] : Smithers Rapra, 2010. p. 1–50.

SEERIG, R. **Estudo da influência de cargas minerais utilizadas em tintas imobiliárias**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/85664>>

SOCRATES, George. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. 3. ed. [s.l.] : John Wiley and Sons, LTD, 2001.

SONG, Q. Y. *et al.* Fire resistance of circular concrete-filled steel tubular (CFST) column protected by intumescent coating. **Journal of Constructional Steel Research**, [s. l.], v. 147, p. 154–170, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2018.03.038>>

SONNIER, R. *et al.* Prediction of thermosets flammability using a model based on group contributions. **Polymer (United Kingdom)**, [s. l.], v. 127, p. 203–213, 2017.

STAGGS, J. E. J.; CREWE, R. J.; BUTLER, R. A theoretical and experimental investigation

of intumescent behaviour in protective coatings for structural steel. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 71, p. 239–251, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.12.010>>

SU, C. H. *et al.* Preparation, characterization and thermal properties of organic-inorganic composites involving epoxy and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). **Journal of Polymer Research**, [s. l.], v. 17, n. 5, p. 673–681, 2010.

SULIGA, A. *et al.* Analysis of atomic oxygen and ultraviolet exposure effects on cycloaliphatic epoxy resins reinforced with octa-functional POSS. **Acta Astronautica**, [s. l.], v. 142, n. August 2017, p. 103–111, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2017.10.018>>

THABET, R. Fire protection durability of intumescent coatings after accelerated aging. **Rida Thabet School of Technology and Management**. Polytechnic Institute of Bragança. [s. l.], 2016.

TIDE, R. H. R. Integrity of Structural Steel After Exposure to Fire. **Engineering journal**, [s. l.], v. 1, p. 26–38, 1998.

ULLAH, S. *et al.* Effects of ammonium polyphosphate and boric acid on the thermal degradation of an intumescent fire retardant coating. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 109, n. April, p. 70–82, 2017. a.

ULLAH, S. *et al.* The role of multi-wall carbon nanotubes in char strength of epoxy based intumescent fire retardant coating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 124, p. 149–160, 2017. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.02.011>>

ULLAH, S.; AHMAD, F. Effects of zirconium silicate reinforcement on expandable graphite based intumescent fire retardant coating. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 103, n. 1, p. 49–62, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.016>>

ULLAH, S.; AHMAD, F.; 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**, [s. l.], v. 128, n. 5, p. 2983–2993, 2013.

VANNIER, A. *et al.* The use of POSS as synergist in intumescent recycled poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 93, n. 4, p. 818–826, 2008.

WANG, G.; YANG, J. Influences of expandable graphite modified by polyethylene glycol on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 204, n. 21–22, p. 3599–3605, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.029>>

WANG, J. The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coatings applied to steel structures. **Journal of Coatings Technology Research**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 143–157, 2016.

WANG, J. S. *et al.* Metal compound-enhanced flame retardancy of intumescent epoxy resins containing ammonium polyphosphate. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 94, n. 4, p. 625–631, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.006>>

WANG, M. W.; JENG, R. J.; LIN, C. H. Study on the ring-opening polymerization of benzoxazine through multisubstituted polybenzoxazine precursors. **Macromolecules**, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 530–535, 2015.

WANG, X. *et al.* Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer. **Polymer**, [s. l.], v. 51, n. 11, p. 2435–2445, 2010a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.053>>

WANG, X. *et al.* Thermal Degradation Behaviors of Epoxy Resin/POSS Hybrids and Phosphorus-Silicon Synergism of Flame Retardancy. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics**, [s. l.], v. 48, p. 693–705, 2010b. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0406218>>

WANG, Z.; HAN, E.; KE, W. Influence of expandable graphite on fire resistance and water resistance of flame-retardant coatings. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 49, n. 5, p. 2237–2253, 2007.

WILSON, B. D.; MOON, S.; ARMSTRONG, F. Comprehensive review of ultraviolet radiation and the current status on sunscreens. **The Journal of Clinical and Aesthetic Dermatology**, [s. l.], v. 5, n. 9, p. 18–23, 2012.

WLADYKA-PRZYBYLAK, M.; KOZLOWSKI, R. Thermal characteristics of different intumescent coatings. **Fire and Materials**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 33–43, 1999.

WYPYCH, G. (ED.). Photophysics. In: **Handbook of UV Degradation and Stabilization**. 2. ed. [s.l.] : ChemTec Publishing, 2015. a. p. 9–35.

WYPYCH, G. (ED.). Mechanisms of UV Stabilization. In: **Handbook of UV Degradation and Stabilization**. 2. ed. [s.l.] : ChemTec Publishing, 2015. b. p. 37–65.

WYPYCH, G. (ED.). Stability of UV Stabilizers. In: **Handbook of UV Degradation and Stabilization**. 2. ed. Ontario: ChemTec Publishing, 2015. c. p. 141–165.

YUE, J. *et al.* Catalytic effect of exfoliated zirconium phosphate on the curing behavior of benzoxazine. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 650, p. 18–25, 2017. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2017.01.005>>

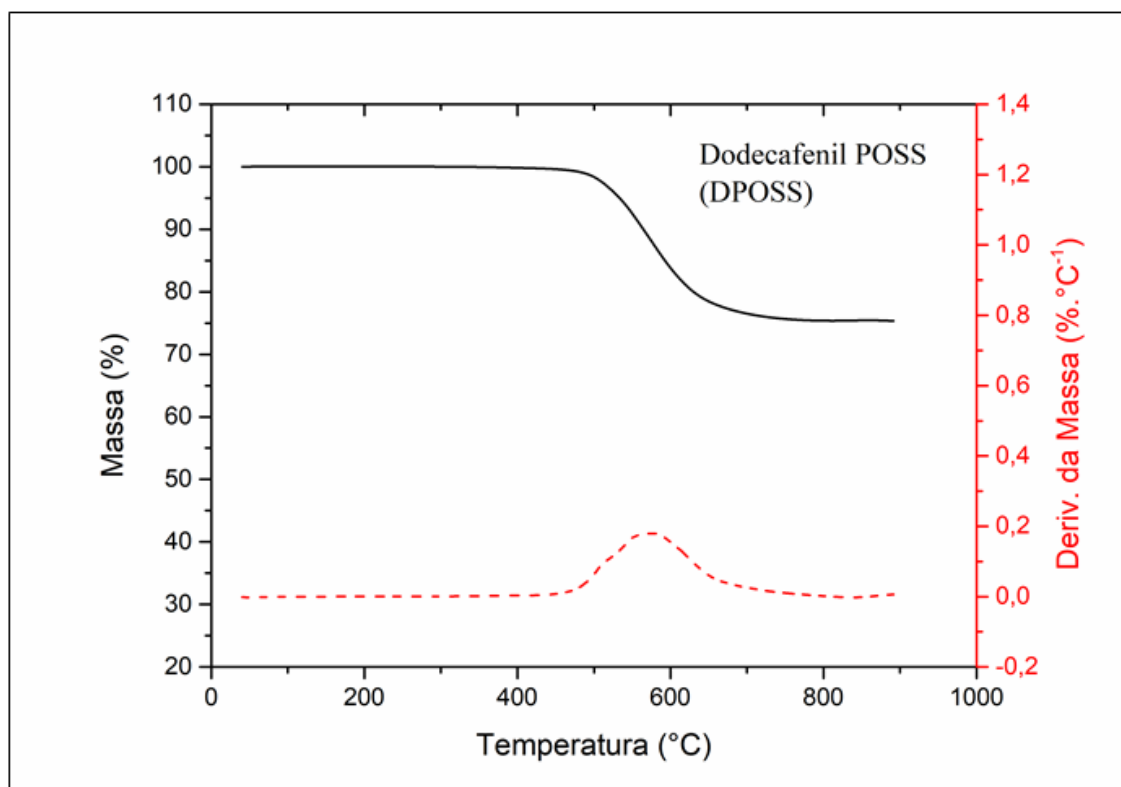
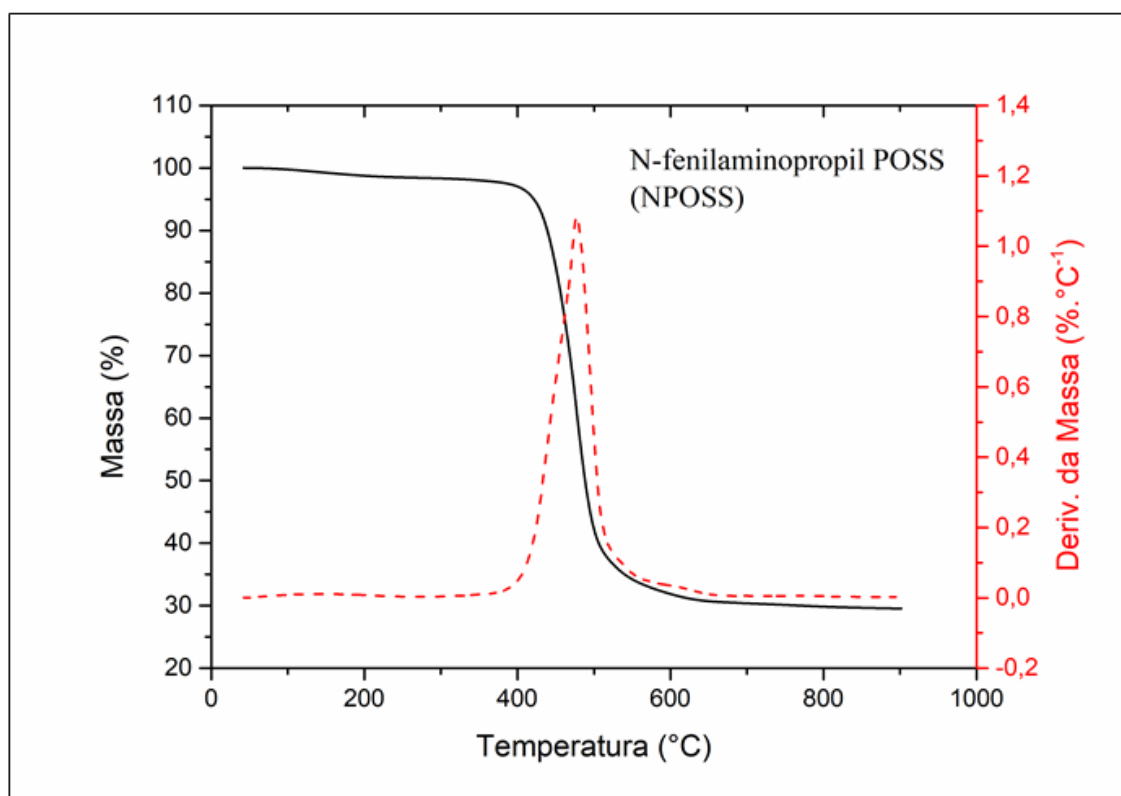
ZHANG, W.; CAMINO, G.; YANG, R. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 67, p. 77–125, 2017. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.09.011>>

ZHANG, W.; LI, X.; YANG, R. Novel flame retardancy effects of DOPO-POSS on epoxy resins. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 96, n. 12, p. 2167–2173, 2011. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.016>>

ZHANG, Y.; CHEN, X.; FANG, Z. Synergistic effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate with a new carbon source derived from biomass in flame retardant ABS. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 128, n. 4, p. 2424–2432, 2013.

ZHAO, H.; PANG, X.; LIN, R. Preparation of boric acid modified expandable graphite and its influence on polyethylene combustion characteristics. **Journal of the Chilean Chemical Society**, [s. l.], v. 61, n. 1, p. 2767–2771, 2016.

## APÊNDICE A – TERMOGRAMAS E CURVAS DTGA DO NPOSS E DPOSS



## APÊNDICE B – FTIR DA RESINA BENZOXAZINA COM AGENTE DE CURA COM E SEM EXPOSIÇÃO AO ENVELHECIMENTO ULTRAVIOLETA

